

INTERNATIONAL COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner
US Department of Commerce
United States Patent and Trademark
Office, PCT
2011 South Clark Place Room
CP2/5C24
Arlington, VA 22202
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 18 May 2001 (18.05.01)	
International application No. PCT/EP00/08312	Applicant's or agent's file reference 9941605-Wguc
International filing date (day/month/year) 25 August 2000 (25.08.00)	Priority date (day/month/year) 01 September 1999 (01.09.99)
Applicant HU, Jung-Chih et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:



in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

07 March 2001 (07.03.01)



in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was

was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer Claudio Borton Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	--

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION RELATING TO PRIORITY CLAIM

(PCT Rules 26bis.1 and 26bis.2 and Administrative Instructions, Sections 402 and 409)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

MERCK PATENT GMBH
Frankfurter Strasse 250
64293 Darmstadt
ALLEMAGNE

Date of mailing (day/month/year) 29 December 2000 (29.12.00)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference 9941605-Wguc	
International application No. PCT/EP00/08312	International filing date (day/month/year) 25 August 2000 (25.08.00)
Applicant MERCK PATENT GMBH et al	

The applicant is hereby notified of the following in respect of the priority claim(s) made in the international application.

1. ☒ **Correction of priority claim.** In accordance with the applicant's notice received on: 19 December 2000 (19.12.00), the following priority claim has been corrected to read as follows:
DE 01 September 1999 (01.09.99) 199 41 605.2
☐ even though the indication of the number of the earlier application is missing.
☐ even though the following indication in the priority claim is not the same as the corresponding indication appearing in the priority document:
2. ☐ **Addition of priority claim.** In accordance with the applicant's notice received on: , the following priority claim has been added:
☐ even though the indication of the number of the earlier application is missing.
☐ even though the following indication in the priority claim is not the same as the corresponding indication appearing in the priority document:
3. ☐ As a result of the correction and/or addition of (a) priority claim(s) under items 1 and/or 2, the (earliest) priority date is:
4. ☐ **Priority claim considered not to have been made.**
☐ The applicant failed to respond to the Invitation under Rule 26bis.2(a) (Form PCT/IB/316) within the prescribed time limit.
☐ The applicant's notice was received after the expiration of the prescribed time limit under Rule 26bis.1(a).
☐ The applicant's notice failed to correct the priority claim so as to comply with the requirements of Rule 4.10.
The applicant may, before the technical preparations for international publication have been completed and subject to the payment of a fee, request the International Bureau to publish, together with the international application, information concerning the priority claim. See Rule 26bis.2(c) and the PCT Applicant's Guide, Volume I, Annex B2(IB).
5. ☐ In case where multiple priorities have been claimed, the above item(s) relate to the following priority claim(s):
6. A copy of this notification has been sent to the receiving Office and
☒ to the International Searching Authority (where the international search report has not yet been issued).
☒ the designated Offices (which have already been notified of the receipt of the record copy).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Authorized officer Céline Faust Telephone No. (41-22) 338.83.38
--	---

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Electroplating solution for copper electroplating

The present invention concerns to a novel electroplating solution for copper electroplating. Hydroxyl amine sulfate or hydroxyl amine hydrochloride are used as additive agents and added into the electroplating solution used in copper electroplating process of semiconductor manufacturing.

5

10

15

20

25

30

35

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(I) Introduction

Low resistivity and expected good reliability of copper make it an obvious choice used for long and narrow interconnections. However, processing difficulties associated with Cu still need to be overcome before the introduction of Cu metallization. In addition, a commercially maturized equipment still needs to be developed in order to bring Cu metallization into production.

Via and trench will be filled with copper by plating (also called electrochemical deposition). However, a major drawback of electroless copper deposition process is low plating rate. Other shortcomings, e.g. contamination, healthy, complex compounds, hard to control its composition are also to be considered. Electroplating is an attractive alternative for copper deposition, since it is not available for tungsten or aluminum. Electroplating is a very inexpensive process compared to vacuum fabrication and electroless deposition. A number of research groups have developed electroplating to use in damascene structures. A potential disadvantage of electroplating is that it is a two-step process. PVD or CVD method can be completed in one step (directly on top of the diffusion-barrier), while electroplating requires deposition of a thin seed-layer prior to the plating fill step. The seed-layer provides a low-

THIS PAGE BLANK (USPTO)

resistance conductor for the plating current that drives the process, and also facilitates film nucleation. If seed layer is not perfect (i.e., continuous), it can create a void during copper filling.

Copper is the most favorable material used for seed layer because of its high conductivity, and because it is an ideal nucleation layer with high conductivity. Copper seed layer plays two critical roles during electroplating. On the wafer scale, seed layer carries current from the edge of the wafer to the center, allowing plating current source to contact the wafer only near the edge. The thickness of seed layer must be sufficient large so that voltage drops from wafer edge to center does not reduce electroplating uniformity. On a localized region, seed layer carries current from the top surface to the bottom of vias and trenches. When there is insufficient seed-layer thickness at the bottom, a void is formed at the center of via or trench during deposition. In order to produce a uniform and good adhesion film of electroplated copper, a seed layer must be deposited perfectly over the barrier layer.

In principle, the thickness of the seed layer at the bottom (in a high aspect ratio feature) can be increased by increasing the thickness of copper that deposited on the field. However, an excess of seed material deposited at the field level will pinch off the via or trench, creating a

THIS PAGE BLANK (USPTO)

center void in the film. Although PVD copper has poor step coverage in a ^{NDL} high-aspect-ratio of vias and trenches, it has been successfully applied to Cu electroplating. PVD copper used for seed layer is successful at the narrowest feature of $0.3\ \mu\text{m}$. At the dimension below $0.3\ \mu\text{m}$, PVD copper seed layer can be deposited using ionized PVD methods. In addition, a CVD seed layer will probably be used for next generations.

Copper CVD is good alternative used for seed-layer primarily because it has nearly 100% step coverage. A superior step-coverage of the CVD copper process requires no additional cost relative to the PVD process. CVD copper seed-layer process can be used to fill narrow via completely in a single-damascene application, which is a significant process in future technique.

Although electroplating is a two-step process, calculations indicate that it offers a lower overall cost-of-ownership (COO) compared to CVD. The COO calculation includes the cost of the deposition equipment, fabrication space and consumables, but neglects device or process yield. The major difference is mainly due to lower capital and chemical costs of the electroplating process. Most importantly, a well-tuned electroplating process can fill a high-aspect-ratio structures.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(III) Enhanced Gap Filling Capability in Electroplating

The big challenge in Damascene plating is to fill vias \ trenches without void or seam formations. Fig 1 presents possible evolution of plated copper. In conformal plating, a deposit of equal thickness at every point of a certain dimension leads to the creation of a seam, or voids form because of different deposition rate. Sub-conformal plating leads to the formation of a void even in straight-walled features. Sub-conformal plating is resulted from substantial depletion of the cupric ion in the plating solution inside the feature, which produces significant concentration overpotentials to cause the current to flow preferentially to more accessible locations outside the feature. In order to get defect-free filling, an increasing deposition rate along the sides and the bottom of the feature is desired. As early as 1990 at IBM, they discovered certain plating solutions that contain additives could lead to super-conformal formation that eventually produces void-free and seamless structures [Fig 1]. They call this is "super-filling".

In generally, the electroplating rate is a direct function of current density. If one has a high density at the top of a structure (or at the top sharp edges) and a lower density at the bottom, one gets a different

THIS PAGE BLANK (USPTO)

plating rate. Voids form because there is faster plating on the top sharp edges of trenches compared to on the bottoms. Two methods to enhance deposition uniformity and gap filling capability in electroplating process are physical and chemical approaches.

Physical method is to apply a pulsed plating (PP) or periodic pulse reverse (PPR) with both positive and negative pulses (etc., a waveform to the cathode / anode system). Periodic pulsed plating (PPR) techniques could reduce the formation of voids because the rate of metal deposition inside a trench is nearly the same as the rate at the upper portion. It is virtually like a deposition / etching sequence. It can produce a deposition / etching sequence that polish copper in the high-density regions more quickly than in the low-density regions, and produce the required gap fill capability. Pulsed plating (PR) can decrease the effective mass transfer boundary layer thickness and thus produce higher instantaneous plating current density as well as better copper distribution. Decreasing thickness of boundary layer could lead to significant concentration overpotentials decreased. Therefore, the filling capability could be enhanced in a high aspect ratio of via / trench.

Chemical method is to add organic additives in the electroplating solution. A widely used electroplating solution consists of many additive

THIS PAGE BLANK (USPTO)

groups (e.q. thiourea, acetythiourea, naphthalene sulfonic acid). However, levelers are chemicals with amine group (e.q. tribenzylamine). Carrying agent could promote the deposition of ductile copper, while brightener and leveling agent level out non-uniform substrates during electrodeposition. In order to make electrodeposition on small dimension very well (in very high aspect ratios for future ULSI metallization), an understanding of additive agent is required to further study. Establishing proper agents in a specific action and a proper concentration ratio often determines the success of a gap filling plating process.

In 1995, Intel corporation utilized a pulsed electroplating technology in a damascene process to produce low resistance copper interconnects with aspect ratios of 2.4:1.[Fig 3a & 3b.] A tantalum barrier layer (about 300-600A thickness) and a copper seed layer were deposited using collimated PVD. Nominally the thickness of the copper seed layer was 1100A on the top of the substrate, 280A on the sidewall and 650A on the bottom of the trench. After electroplating of about 1.5-2.5 μ m of copper at a rate of 500-2000 A/min, the samples were processed by chemical mechanical polishing to remove the field metallization and leave copper in the trenches and vias. The resistivity of electroplated copper was lower

THIS PAGE BLANK (USPTO)

NDL

than $1.88 \mu \Omega \cdot \text{cm}$. They demonstrated that the filling capability was heavily dependent upon the sputtered copper uniformity in the trenches. If sputtered copper coverage showed a significant closure at the top of the trench, then large voids could be formed after plating. However, if a uniform copper were sputtered in the trenches, then a good copper filling would occur during plating. In addition, an inadequate waveform control could result in severe void under the identical sputtering and plating condition.

In 1998, CuTek Research Inc. developed a new deposition system, which has a standard cluster tool configuration with a fully automatic dry/clean wafer in and dry/clean wafer out operation. Cu electroplating is performed on a Cu seed layer with a thickness of 30-150nm. A sputtered Ta or TaN with 30nm thickness is used as a barrier and an adhesion layer, respectively. An excellent gap filling with thicker deposited in the trenches than on top of the field surface could be achieved using pulse plating (PP) and periodic pulse reverses (PPR) with suitable additive agents. Dual damascene structures with $0.4 \mu \text{m}$ feature size in an aspect-ratio of 5:1 and deep contact structures with $0.25 \mu \text{m}$ feature size in an aspect-ratio of 8:1 could be completely filled without any void or seam function. The impurity contained in electroplated Cu film is measured to

THIS PAGE BLANK (USPTO)

be below 50ppm. The major contaminants found were H, S, Cl, and C. A higher concentration of these elements is measured at the edge of wafer in comparison with the center. This is probably due to high hydrogen evolution and higher organic additive incorporated at the high current density region.

In 1998, UMC (United Microelectronics Corporation) has demonstrated the integration of copper process by using a simple and cost-effective dual damascene architecture. The metal-filling process for Cu interconnection includes (1) a deposition of 400Å ionized-metal-plasma (IMP) Ta or TaN which serves as barrier to prevent Cu diffusion and as an adhesion promoter of Cu to oxide IMD layer, (2) a PVD Cu seed layer, and (3) a Cu electroplating. An excess of Cu over oxide is removed by using chemical-mechanical polish (CMP) technique. The optimized metal deposition process is able to fill a high aspect-ratio (~5) of a 0.28 μ m feature hole without seams formation.[Fig. 4]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(VI) Experiment

【A】 Basic

Two major components in the electroplating process are compositions of the electroplating solution and the method in which the current applied. In section (I), we have discussed how to select the method of current applied and the composition of electroplating solution. In addition, it is noticed that the electrolytic production of copper in copper deposition and the control of the cathode growth are very important. The reason is important because cathode growth is affected by many factors: (a) the quality of anode, (b) the electrolyte composition and impurities, (c) the current density. (d) The surface condition of the starter cathode, (e) the geometric anode and cathode (f) the uniformity of spacing (agitation) and the distance between electrodes and (g) the temperature or current density.

Electroplating can be carried out at a constant current, a constant voltage, or at variable waveforms of current or voltage. In our experiment, a constant current with accurate control of the mass of deposited metal is

THIS PAGE BLANK (USPTO)

NDL

most easily obtained. Plating at a constant voltage with variable waveforms requires more complex equipment and control. The temperature of electroplating solution in experiment process is constant (at R.T). Therefore, we can neglect the influence of temperature on deposition rate and film quality.

【B】 Prepare Substrate and Experimental Process

P-type (001) oriented single crystal silicon wafers of 15-25 Ω -cm in 6-inch diameter were used as deposition substrates in this work. The blank wafers were first cleaned by a conventional wet cleaning process. After wet cleaning, wafers were treated with a dilute 1:50 HF solution before loading into a deposition chamber. A 50-nm-thickness of TiN and a 50-nm-thickness of Cu were deposited using conventional PVD to act as a diffusion barrier and a seed layer, respectively. Patterned wafers were fabricated to examine the ability of Cu electroplating in small trenches and vias. After standard RCA cleaning, wafers were treated with thermal oxidation. Then, a photolithography technique with reactive ion etching (RIE) was used to define a definite dimension of trenches/vias. A 40-nm-thickness of TaN used as barrier and a 150-nm-thickness of Cu used as seed layer were deposited by ionized metal plasma (IMP) PVD,

THIS PAGE BLANK (USPTO)

NDL

respectively. The dimension of trench/via was defined between 0.3-0.8 μm . An electroplating solution, which was used for Cu electroplating, was usually composed of $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, H_2SO_4 , Cl^- , additives, and wetting agent. The compositions of the electroplating solution were described in Table 2. Additives were frequently added in Cu electroplating because they worked as brightening, hardening, grain refining, and leveling agents. The current density applied was 0.1-4 A/dm^2 . Besides, Cu(P) (Cu: 99.95 %, P: 0.05 %) material was used as an anode to supply sufficient Cu ions and made good quality of Cu electroplated films.

【C】 Equipment of electroplating

The simple electroplating system was described as followed: [Fig 5]

(a) Wafer : P-type (001) oriented single crystal silicon wafers of 15-25

$\Omega\text{-cm}$ in 6"-inch diameter

(b) Power Supplier : GW1860 (固偉)

(c) PP Tank: 20cm \times 19cm \times 20.5cm

(d) Rolled Copper (Cu: 99.95%, P:0.05%) : 30 piece

Produced by Meltex Learonal Japan company

(e) Titanium anode basket : 20 cm \times 19 cm \times 2 cm

THIS PAGE BLANK (USPTO)

【D】 Analysis Tool*(a) Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM):**HITACHI S-4000*

The morphology and step coverage were examined by using field emission scanning electron microscope (FESEM).

(b) Sheet Resistance Measurement

The resistivity of electroplated Cu film was measured by a four-point probe. The sheet resistance of the Cu films were determined using a standard equal-spaced four point probe. The spacing between equal-spaced four point probes was 1.016mm. Current was passed through the outer two probes and the potential across the inner two probes was measured. The applied current was from 0.1 to 0.5mA.

(c) X-Ray Power Diffractometer (XRPD): MAC Sience, MXP18

X-ray diffractometer (XRD) was utilized to investigate crystal

THIS PAGE BLANK (USPTO)

orientation of Cu electroplated films. X-ray analysis was performed in a Shimadzu diffractometer and employed with Cu K α radiation (λ = 1.542 Å) in conventional reflection geometry and scintillation counter detection.

(d) *Auger Electron Spectroscopy (AES) : FISON'S Microlab 310F*

Auger electron spectroscopy (AES) was applied to determine the stoichiometry and uniformity along the depth direction.

(e) *Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS) : Cameca IMS-4f*

SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) was utilized to do the contamination analysis.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(VII) Results and Discussions

【A】 The effect of applied current and concentration

In our study, we first change the concentration of sulfate acid and keep concentration of copper sulfate at constant. Fig. 6 shows the concentration change of sulfate acid vs. thickness variation. We can find no obvious change in thickness when increasing the concentration of sulfate acid. Fig. 7 presents the relationship between film resistivity and concentration of H_2SO_4 . The resistivity is constant when concentration is increasing. In Fig 8(a) & 8 (b), SEM images show film morphology with and without H_2SO_4 presence. We can find the uniformity and roughness of copper film is smoother when the sulfate acid is present and makes the resistivity of copper film lower. In our opinion, the purpose of sulfuric acid is to prevent anode polarization and to improve conductivity of the electrolyte and cathode film, but does not very strong affect on the deposited copper film.

In experiment, we keep concentrations of sulfate acid ($\approx 197g/l$) and sulfate copper ($90g/l$) constant. Since conductivity of solutions is higher, and anode and cathode polarization are small, voltage required for Cu deposition is small. Change in sulfate acid concentration has more influence than

THIS PAGE BLANK (USPTO)

changes in copper sulfate concentration in solution conductivity and anode and cathode polarization. Fig. 9 shows the relation between applied current change and Cu deposition rates. It is found that deposition rate increases with increasing applied current. The deposition rate reaches a maximum when applied current increase to 3.2 A/dm^2 . As shown in Fig 10, we can see the resistivity changes with different applied current. When applied current is at 3.2 A/dm^2 , the resistivity become very large. Figs.11(a) and 11(b) present film morphology of Cu electroplated on seed layer / TiN / Si at various current densities ($1-4 \text{ A/dm}^2$) without additive addition. Large grain of Cu film is observed at high current density. The resistivity exhibits unusually high ($\sim 10 \mu \text{ m-cm}$) when high current is applied. A high resistivity of Cu film observed could be attribute to rough surface formation, which resulted in film non-conformity at high current condition. The rough surface formed at high current could be rationalized by following postulations. It was supposed that Cu electroplating rate depended on Cu ions diffusion onto substrate surface. At high current applied, most of Cu ions were effected at a high electric field; therefore, Cu ions diffusion from solution to substrate surface was very fast. Since Cu ion diffusions was very fast, the depletion of Cu ions in diffusion layer was very rapid; Cu ions could not be supplied instantly from electroplated solution into diffusion

THIS PAGE BLANK (USPTO)

layer. The Cu electroplating was limited by Cu ion diffusion. This was called diffusion controlled. Since no replenish of Cu ions diffused onto substrate surface, no more of nucleation was formed on the surface. Cu aggregation could occur on the surface due to high electric field effect. A rough surface formed was ascribed to Cu agglomeration. Fig.12 present relative intensity ratio of Cu(111)/Cu(002) by X-ray diffraction measurement at various applied current density. According to XRD results, a strong (111) orientation was always observed at higher current density applied. The development of growth orientation of the copper film could be rationalized by considering surface energy and strain energy at different crystal orientation. In the initial stage, the orientation of Cu (002) plane was formed because this plane possessed the lowest surface energy. As applied electrical current was increased, the strain energy becomes a dominant factor in governing grain growth. The peak intensity of Cu (111) was increasing at high electrical current applied because of high strain energy in Cu (111) orientation. In addition, a Cu (111) orientation was preferred because this orientation showed better electromigration resistance. Contradictory, Cu (111) formed at high current density could make surface more roughness as shown in Fig.16 (b). In order to improve the filling of Cu electroplating, it was attempted to add some additives in electroplating solution. A high

THIS PAGE BLANK (USPTO)

resistivity of Cu film at high current was also analyzed by SIMS and compared with that at low current condition (see Fig.13 a & b). The oxygen concentration in the high resistivity of Cu film is higher because of its rough surface with film non-conformity at high current condition.

【B】 The Effect of Traditional Additive Agents

In order to understand the gap filling capability in electroplating processing. Then, the dimension of trench/via was defined between 0.3-0.8 μm used to test gap filling capability. Fig. 14 shows the images of pattern wafer before electroplating. The thickness of Cu seed layer on the bottom and on the side-wall is less than on the top.

We used HCl as additive agent for electroplating. Addition of HCl does not make any prominent difference in film resistivity and film morphology in blanket wafer.[Fig.15] As shown from in pattern wafers [see Fig. 16 (a) and (b)], we find the uniformity at the top of the trench is smoother when the HCl was added in solution. Fig. 17 revealed that voids are formed if no additive agent was added into the solution.

Various organic and inorganic additives are added in solution to help Cu

THIS PAGE BLANK (USPTO)

electroplating. Thiourea is a common additive, which usually added in electroplating solution. As presented in Fig. 18, the resistivity of electroplated Cu films does not show big difference when the concentration of Thiourea is smaller than 0.054 g/l. A high resistivity is observed when Thiourea is more than 0.054 g/l. Fig. 19 presents the SEM image of Cu (111) at 0.03 g/l of Thiourea addition. The current is applied at 2.4 A/dm². As shown from SEM image, addition of additives could help (111) formation at low current density, because the additive could be incorporated into the deposit to provide a specific growth orientation. Fig. 20 presents the SEM image of the electroplated Cu film at 0.054 g/l of Thiourea addition. The current applied is still to keep at 2.4 A/dm². As shown in Fig 20, when concentration of Thiourea is increasing, the dendrite produced during Cu electroplating is increasing. This dendrite has similar geometric structure with diffusion-limited clusters. Moreover, Thiourea could decompose to form pernicious product (NH₄SCN) which results in embattlement of electroplated Cu films. Fig. 21 shows the resistivity of copper film change with deposition time. It is appeared that resistivity is lower when the copper film become large block. Because that the grain boundary of copper film is decreasing to make surface more smooth than initial thin film. The resistivity of Cu film is higher when Thiourea is added. According to

THIS PAGE BLANK (USPTO)

SIMS results [Fig. 22(a)(b)(c)], we can find the concentration of S element is increased with increasing concentration of Thiourea. It is suggested that Thiourea adsorbed on the surface of cathode could make the resistivity of Cu increasing. In addition, voids is formed when Thiourea is used as additive agent.

PEG (polyethylene glycol) is widely used in Cu electroplating as a carrier agent. In this study, we use different molecular weight of PEG (200~10,000) and added in electrolyte with HCl and small amount of Thiourea (0.0036g/l), since small amount Thiourea could help (111) plan formation. We can found the larger molecular weight (m.w.>200) make the higher resistivity of copper film. According to Fig. 23, the resistivity of copper film is increasing with PEG molecular weight higher with deposition time. It is suggested that the longer chain length with Thiourea is absorbed on the surface of substrate. From SEM image shown in Fig.24(a)(b), film morphology doesn't change a lot when PEG molecular weight is increasing, but the plane (111) is decreasing when PEG molecular weight is increasing.[Fig. 25] According to SIMS analysis [shown in Fig.26(a)(b)], the major components of Cu film are still Cu , O, C, S and Ti. The amount of S element will be increasing with increasing molecular weight of PEG. This

THIS PAGE BLANK (USPTO)

observation is proved by our suggestion which discussed previously.

Based on our results, a lot of Thiourea and larger molecular weight of PEG (m.w >200) could not be used as additives in Cu electroplating for future Cu interconnect because of higher resistivity of copper film and poor cap-filling ability. In order to make Cu electroplating implemented in ULSI processing, a suitable additive must be developed. In this study, we try new traditional additive agents of Molasses which shows the same effect on resistivity of copper film.

Glucose is also a common traditional additive agent used in Cu electroplating. In our experiment, we found the resistivity and orientation of electroplated copper film do not obvious change with different amount of Glucose. However, filling capability in via and trench is poor. Although an equal thickness at all points of a feature is formed, a void still appears in the trench.

【C】 The Effect of New Additive Agents

Sulfamates have been studied in interaction with a number of metals.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

They show little tendency to form complex ions or affect the deposition by adsorption or bridging effects. Sulfamates could be used as a gap-filling promoter in Cu electroplating because it could decrease current efficient in Cu deposition. Since hydroxyl amine sulfate $(\text{NH}_2\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ has a similar functional group with sulfamate, it is postulated that it could be act as a good gap filling promoter. In order to examine if hydroxyl amine sulfate could act as a gap filling promoter, Cu electroplating with addition of hydroxyl amine sulfate is investigated in this experiment. The experiment is executed on the substrates with 0.3-0.8 μm width of trench/via. Since the thickness of base layer (seed layer and diffusion barrier) is 60nm on the bottom and on the side wall and 120nm on the top, the width less than 0.25 μm could be electrodeposited in the 0.35 μm width of trench. Fig. 27 reveals void is formed if no additive is added into the solution. The dimension of trench in Fig. 31 is measured to be 0.4 μm . Since Cu reduction is preferred to occur at the region of high current (at the top of trench), a void is easy to form. No void formation is observed when the additive of $(\text{NH}_2\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ is added into the electroplating solution, as shown in Fig. 28. The dimension of trench is measured to be 0.3 μm . A complete picture of SEM image in low magnification of Cu electroplated on 0.3-0.8 μm of

THIS PAGE BLANK (USPTO)

trench/via is presented in Fig. 29. According to previous results, it is demonstrated that Cu could be electroplated into fine trenches or small sizes of vias when hydroxyl amine sulfate is used as a gap filling promoter. In addition, the resistivity of Cu film does not show significant change. [see Fig 30] The concentration of O in the Cu film measured to be very low [Fig.31]. Therefore, oxidation of Cu or seed layer could be neglected. According to SIMS analysis, it is found that the concentration of impurity (S element) is very low in copper film [Fig.32]. A further study of this new additive is still investigated in progress.

Since hydroxyl amine sulfate $((\text{NH}_2\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4)$ has both amino and sulfate functional group, it is proposed to use as a gap filling promoter in helping Cu electroplating. Another additive agent, hydroxyl amine hydrochloride $(\text{NH}_2\text{OH}) \cdot \text{HCl}$, could be considered to use for Cu electroplating because it has a similar amine functional group with chloride. In our experiment, we use different amount of hydroxyl amine hydrochloride $(\text{NH}_2\text{OH}) \cdot \text{HCl}$ as a gap filling promoter. The ability of filling is not really good. Some trenches can be completely filled by Cu but others can not. However, the lower resistivity of copper film could be decreased to $1.9 \mu \Omega \cdot \text{cm}$ when small of hydroxyl amine hydrochloride is used in the

THIS PAGE BLANK (USPTO)

electrolyte compared to the Cu film with no additive added. [Fig. 30]

Another organic additives with unsaturated π -bands, like Tribenzylamine, benzotriazole and naphthalene sulfonic acid, could be considered to be use as additives in Cu electroplating. Since they have unsaturated π -bands, the π electrons could interact with surface atoms of copper, to produce substantial effect on the properties of deposits. Brightness, leveling, as well as stability effect is still needed to do further study. This study, we try to use Tribenzylamine and benzotriazole as leveling agents. However, these levels agents are quite difficult in soluble in sulfate acid solution to make experiment unworkable.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(VIII) Conclusions

A strong Cu (111) peak was observed at higher electrical current applied. The development of growth orientation of the copper film could be rationalized by considering surface energy and strain energy at different crystal planes. In the initial stage, the orientation of Cu (002) plane was existed because this plane possessed the lowest surface energy. As applied electrical current was increased, the strain energy becomes a dominant factor in governing grain growth. A strong peak of Cu (111) was appeared when applied electrical current was increasing. In addition, additives played an important role in controlling the orientation of electroplated Cu films at low current density. No void formation was observed when Cu electrodeposited onto a 0.3 μm width of trench in the presence of $((\text{NH}_2\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4)$ additive. The concentration of O in the sample was measured to be rather low. Therefore, oxidation of Cu or seed layer could be neglected. In summary, sulfamate group showed little tendency to form complex ions, therefore, it could stabilize Cu (I) and reduce current efficiency for copper deposition. Since hydroxyl amine sulfate $((\text{NH}_2\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4)$ had both amino and sulfate functional groups, which were similar to sulfamate, it was postulated that hydroxyl amine sulfate could be used as a gap filling promoter in helping Cu electroplating.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Table 1. Chemical composition of the electroplated Cu solution

Composition	Concentration
CuSO ₄ 5H ₂ O	60-150 g/l
H ₂ SO ₄	80-150 g/l
Cl ions	50-150 ppm
PEG	~100ppm
Addition agents	Small

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Table Captions

Table 1. Chemical composition of the electroplated Cu solution

Figure Captions

Fig 1. Typical deposition profile in plating.

Fig 2. Schematic cross-section shows micro-roughness at cathode. The leveling is accumulated at peak (P) because diffusion is relatively fast at the short distance from the diffusion boundary. Diffusion at valley (V) is too slow to keep up with consumption of leveling agent. Consequently, metal deposition is inhibited at peak but not in the valleys, and filling in the valleys produces a smoother surface.

Fig 3.(a) Copper electroplated into a 0.4 micron trench with aspect ratio = 2.1:1

Fig 3.(b) Copper electroplated into a 0.35 micron trench with aspect ratio = 2.4:1

Fig 4. The optimized deposition process is able to fill a high aspect-ratio (~5) feature hole of a 0.28 μ m via size without obvious seam formation.

Fig 5. Schematic of the Cu electroplating system.

Fig 6. Dependence of the thickness vs. H_2SO_4 concentration change.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ at 90g/l, current density at 2.4A/dm² and time at 2min)

Fig 7. Cu films resistivity change as a function of concentration of H_2SO_4

($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ at 90g/l, current density at 2.4A/dm² and time at 2min)

Fig 8. SEM images of copper film morphology with and without H_2SO_4

presence. (a) only $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (90g/l) (b) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (90g/l) & H_2SO_4 (20ml/l)

Fig 9. Dependence of film deposition rate vs. current density variation.

($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ at 90g/l, H_2SO_4 at 197g/l and time at 2min)

Fig 10. Film resistivity change as a function of applied current variation.

($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ at 90g/l, H_2SO_4 at 197g/l and time at 2min)

Fig 11. Cu film morphology at different applied currents..

Fig 12. XRD measurement at various applied current.

($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ at 90g/l, H_2SO_4 at 197g/l and time at 2min)

Fig 13.(a) The SIMS results showed that oxygen concentration in electroplated Cu film at low applied current density of 1.2A/dm².

Fig 13.(b) The SIMS results showed that oxygen concentration in electroplated Cu film at high applied current density of 3.2A/dm².

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Fig 22. (c) SIMS analysis on Cu film with thiourea 0.018 g/l addition.

Fig 23. The resistivity of Cu films change with various PEG molecular weight at different deposition time. ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ at 90 g/l, H_2SO_4 at 197 g/l, HCl at 70 ppm, current density at 1.2 A.dm²)

Fig 24. Film morphology analysis with different amount of Thiourea Addition (a) PEG1000 added (b) PEG10,000 added

Fig 25. XRD measurement at various PEG molecular weight..

Fig 26. (a) The SIMS analysis on Cu film with Thiourea and PEG200 addition.

Fig 26. (b) The SIMS analysis on Cu film with Thiourea and PEG4000 addition

Fig 27. The SEM image of the electroplated Cu film without additive agent addition. The dimension of trench is 0.25 μm .

Fig 28. The SEM image of the electroplated Cu film at 0.06 g/l of $(\text{NH}_2\text{OH})\text{H}_2\text{SO}_4$ addition. The dimension of trench is 0.25 μm .

Fig 29. (a) & (b) A low magnification of the SEM image of Cu Electroplate on 0.3~0.8 μm of trench/via.

Fig 30. The resistivity change with different amount of additive agent at different deposition time.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Fig 31. The AES analysis of the Cu film at 0.06g/l of $(\text{NH}_2\text{OH})_2\text{H}_2\text{SO}_4$ addition.

Fig 32. The SIMS analysis on Cu film at 0.06g/l of $(\text{NH}_2\text{OH})_2\text{H}_2\text{SO}_4$ addition.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

CLAIMS

- 5 1. Electroplatingplating solution for copper comprising $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, H_2SO_4 , HCl , Polyethylenglycol (molecular weight >200), hydroxyl amine sulfate, hydroxyl amine chloride and if necessary further additives.
- 10 2. Solution according to claim 1 comprising Cl ions in a range of 50 – 150 ppm and hydroxyl amine sulfate in a range of 0,01 – 5 g/l.
3. Solution according to claim 1 comprising Cl ions in a range of 55 – 125 ppm.

15

20

25

30

35

THIS PAGE BLANK (USPTO)

S U M M A R Y

5 The novel electroplating solution disclosed comprises $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,
 H_2SO_4 , Cl ions, Polyethylenglycol, and hydroxyl amine sulfate and hydroxyl amine chloride and if necessary further additives. The function of these additives is to prevent voids or seams formed in the copper film, to reduce the containing concentration of oxygen and other impurities and to keep the resistance of the copper film.

10

15

20

25

30

35

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Fig 14. Showed the images of pattern wafer before electroplating.

Fig 15. The relationship of Cu film resistivity vs. various concentration of HCl. ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ at 90 g/l, H_2SO_4 at 197 g/l, current density at 2.4 A/dm² and time at 2min)

Fig 16. The uniformity at the top of the trench is (a) not smooth without HCl addition (b) more smooth with HCl addition.

Fig 17. Voids are obviously formed in the trench without any additive agent addition.

Fig 18. The relationship of Cu film resistivity vs. various concentration of $(\text{NH})_2\text{CS}$. ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ at 90 g/l, H_2SO_4 at 197 g/l, HCl at 70 ppm, current density at 2.4 A/dm² and time at 2min)

Fig 19. SEM image of the electroplated Cu film at 0.03 g/l of thiourea Addition, applied current density is 2.4 A/dm².

Fig 20. SEM image of the electroplated Cu film at 0.054 g/l of thiourea addition, applied current density was 2.4 A/dm².

Fig 21. The relationship of Cu film resistivity vs. deposition time ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ at 90 g/l, H_2SO_4 at 197 g/l, HCl at 70 ppm, current density at 1.2 A/dm²)

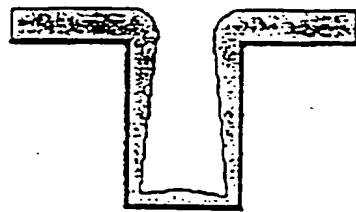
Fig 22. (a) SIMS analysis on Cu film without thiourea presence.

Fig 22. (b) SIMS analysis on Cu film with thiourea 0.0036 g/l addition.

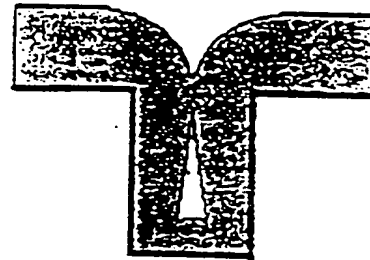
THIS PAGE BLANK (USPTO)

Early stages of plating

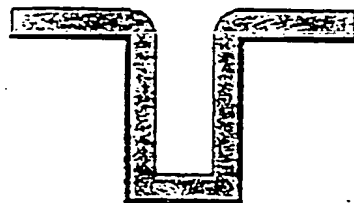
Late stages of plating



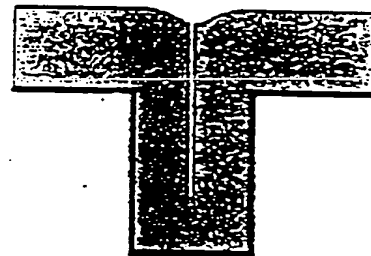
anti-conformal



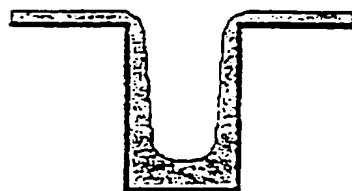
void



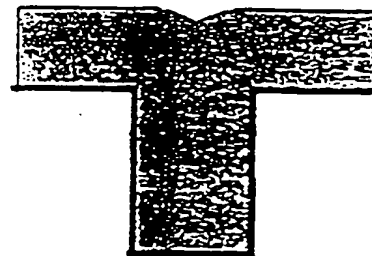
conformal



seam



"super-filling"



defect-free

Fig 1. Typical deposition profile in plating.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

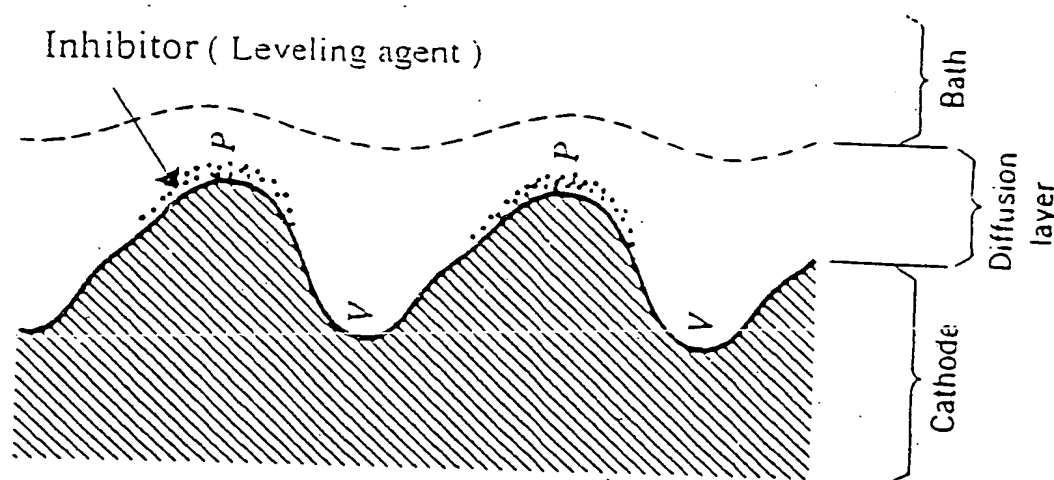


Fig 2. Schematic cross-section shows micro-roughness at cathode. The leveling is accumulated at peak (P) because diffusion is relatively fast at the short distance from the diffusion boundary. Diffusion at valley (V) is too slow to keep up with consumption of leveling agent. Consequently, metal deposition is inhibited at peak but not in the valleys, and filling in the valleys produces a smoother surface.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

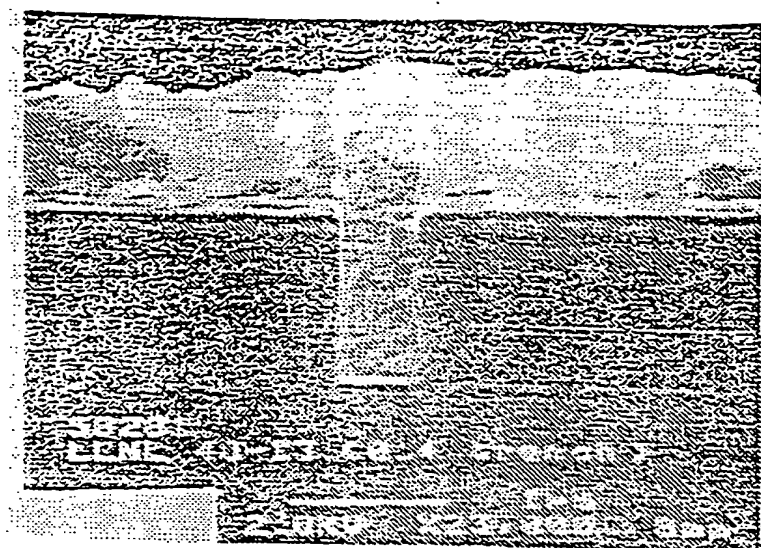


Fig 3.(a) Copper electroplated into a 0.4 micron trench with aspect ratio = 2.1:1

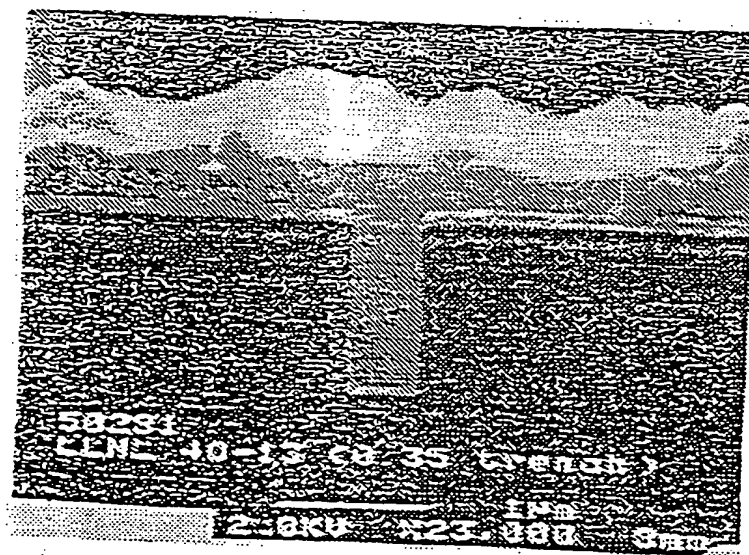


Fig 3.(b) Copper electroplated into a 0.35 micron trench with aspect ratio = 2.4:1

THIS PAGE BLANK (USPTO)

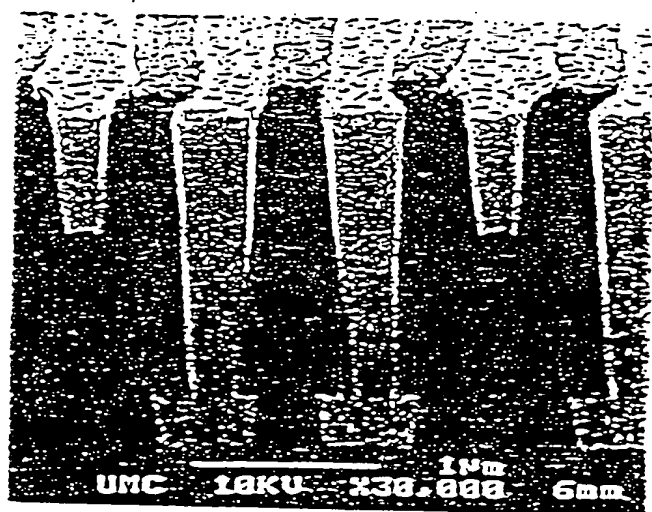
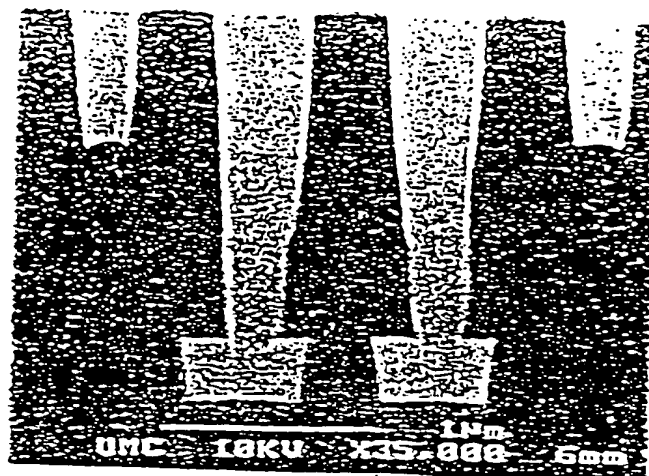


Fig 4. The optimized deposition process is able to fill up a high aspect-ratio (~5) feature hole of a $0.28 \mu\text{m}$ via size without obvious seam formation.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

- A: Power Supply
 B: PP Tank
 C: Ti anode basket
 D: Rolled copper
 E: Wafer

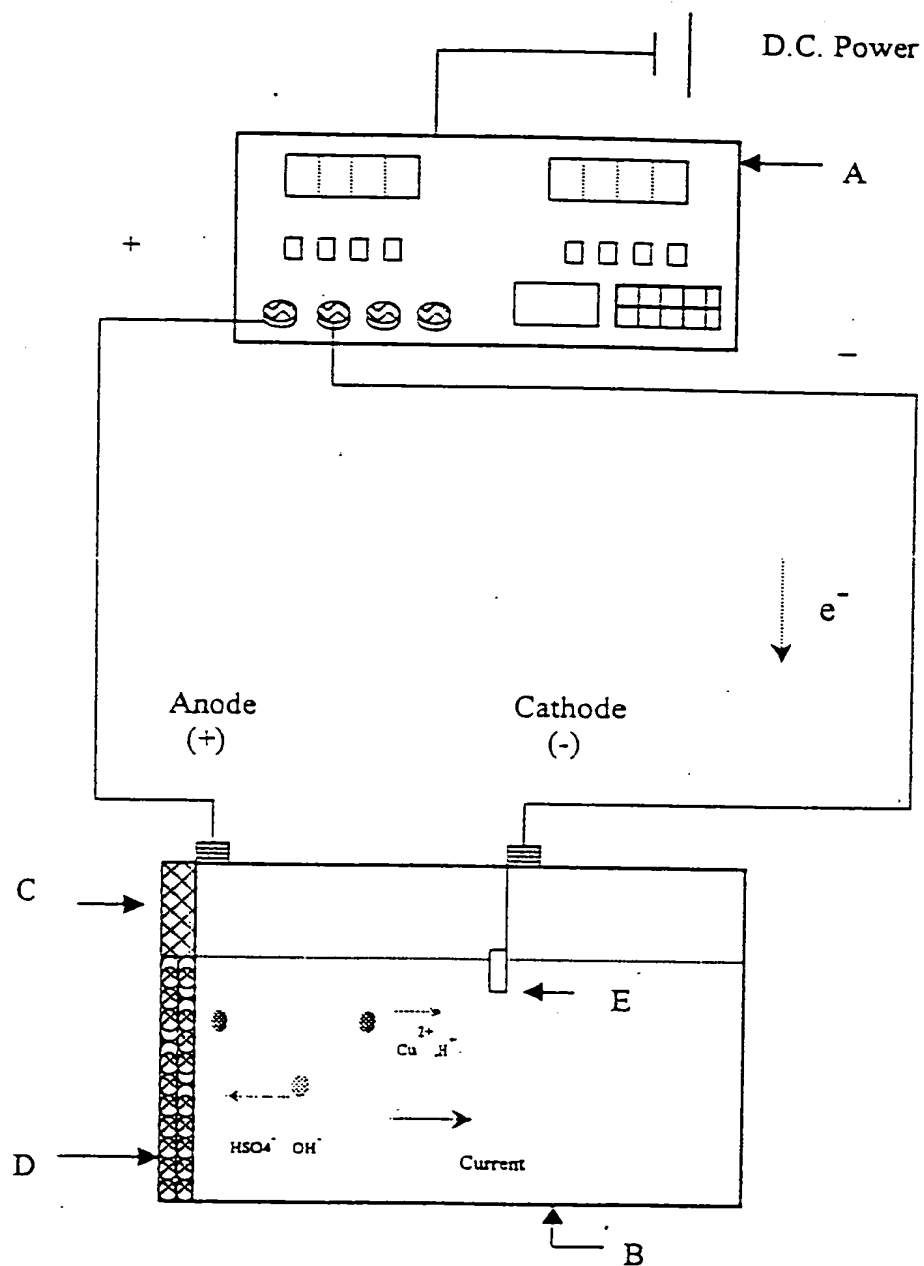


Fig 5. Schematic of the Cu electroplating system.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

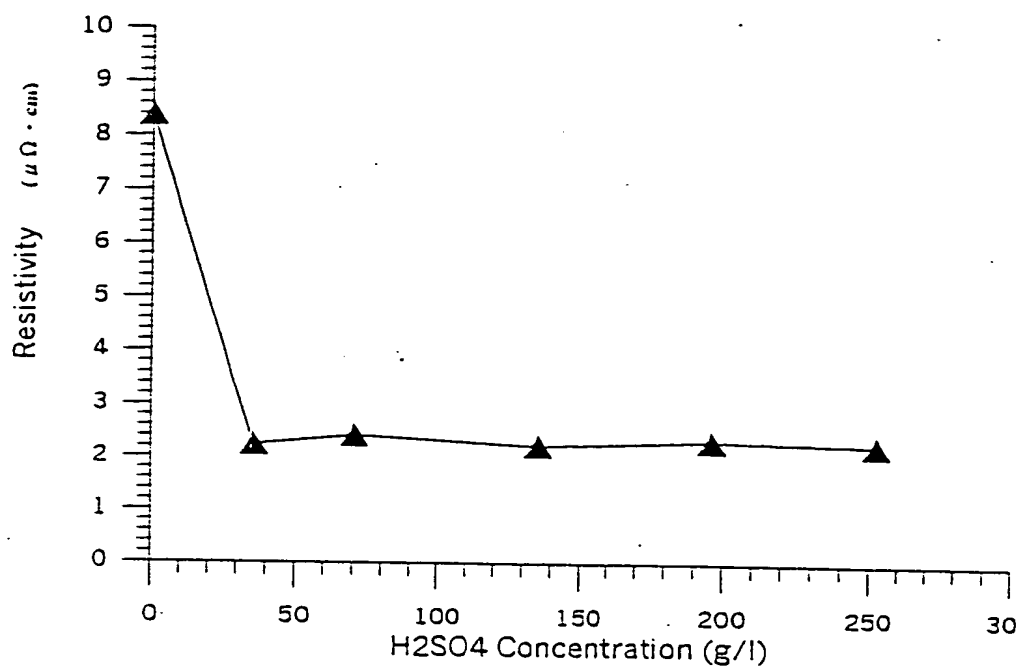


Fig 6. Dependence of the thickness vs. H₂SO₄ concentration change.

(CuSO₄·5H₂O at 90g/l, current density at 2.4A/dm² and time at 2min)

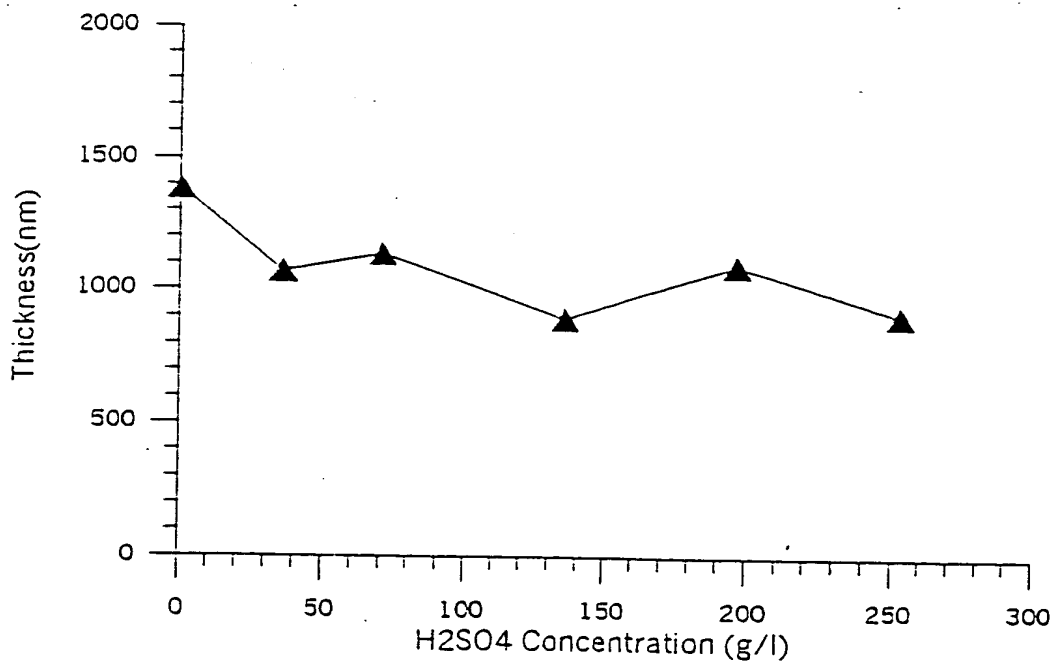
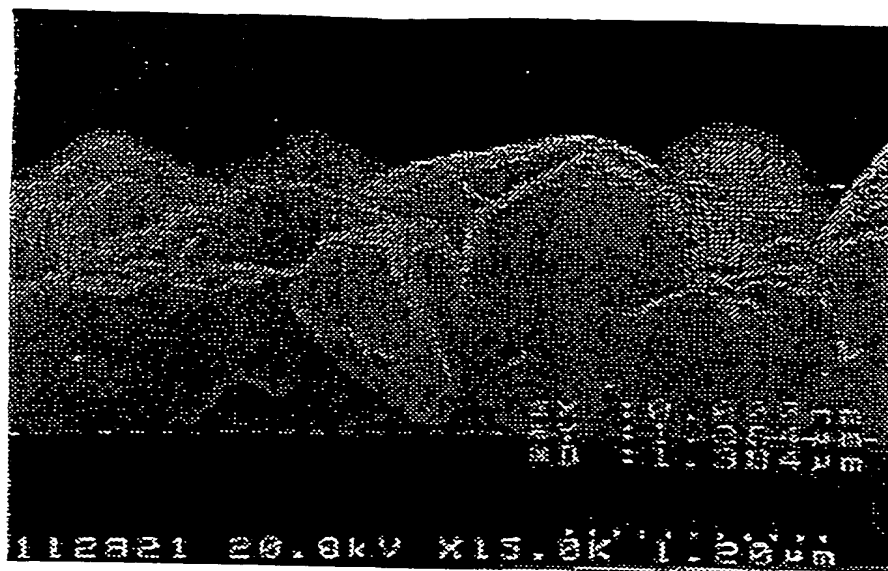


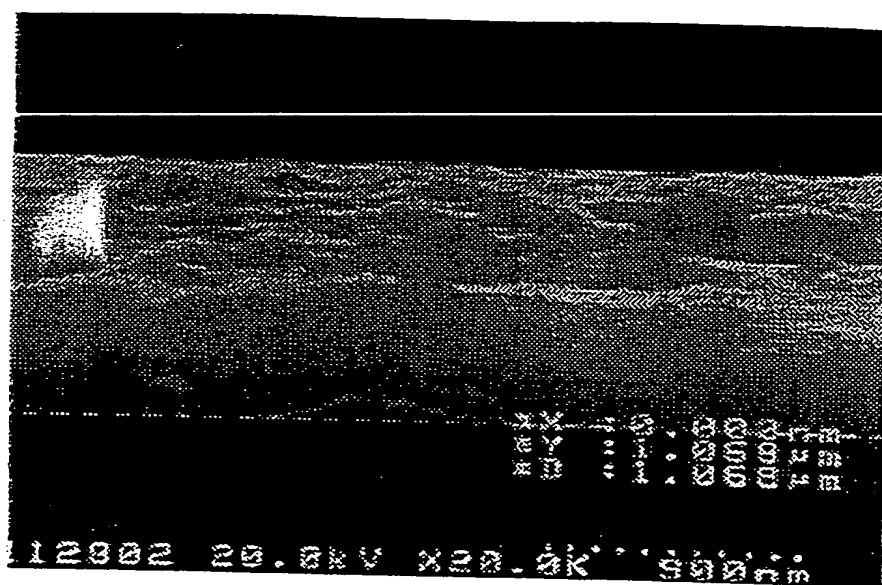
Fig 7. Cu films resistivity change as a function of concentration of H₂SO₄

(CuSO₄·5H₂O at 90g/l, current density at 2.4A/dm² and time at 2min)

THIS PAGE BLANK (USPTO)



(a)



(b)

Fig 8. SEM images of copper film morphology with and without H₂SO₄ presence. (a) only CuSO₄•5H₂O (90g/l) (b) CuSO₄•5H₂O (90g/l) & H₂SO₄ (20ml/l)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

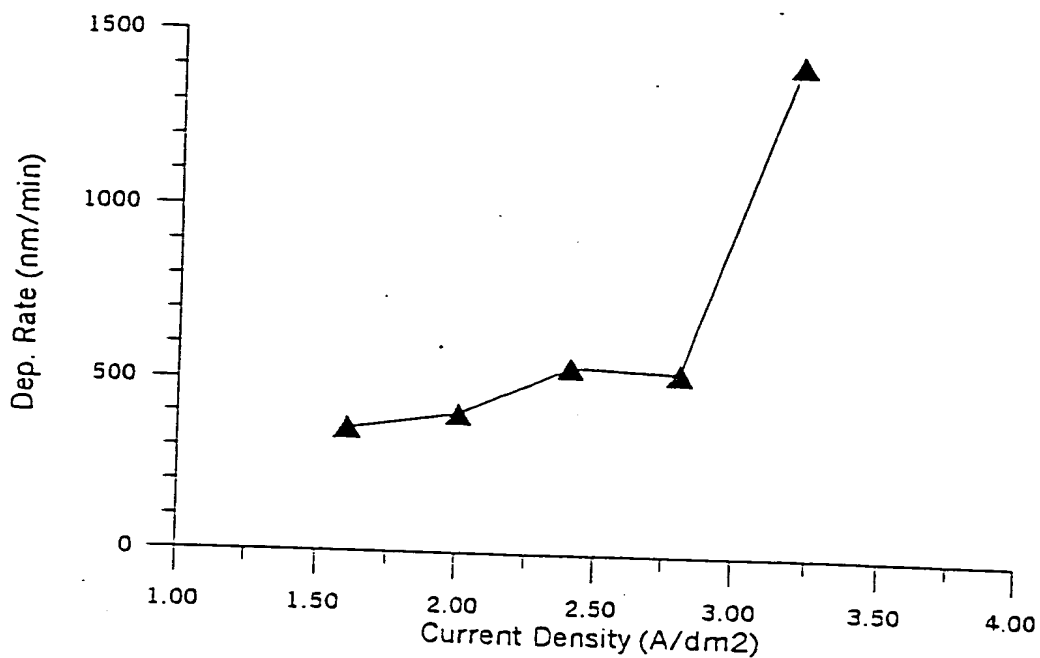


Fig 9. Dependence of film deposition rate vs. current density variation.

(CuSO₄•5H₂O at 90g/l, H₂SO₄ at 197g/l and time at 2min)

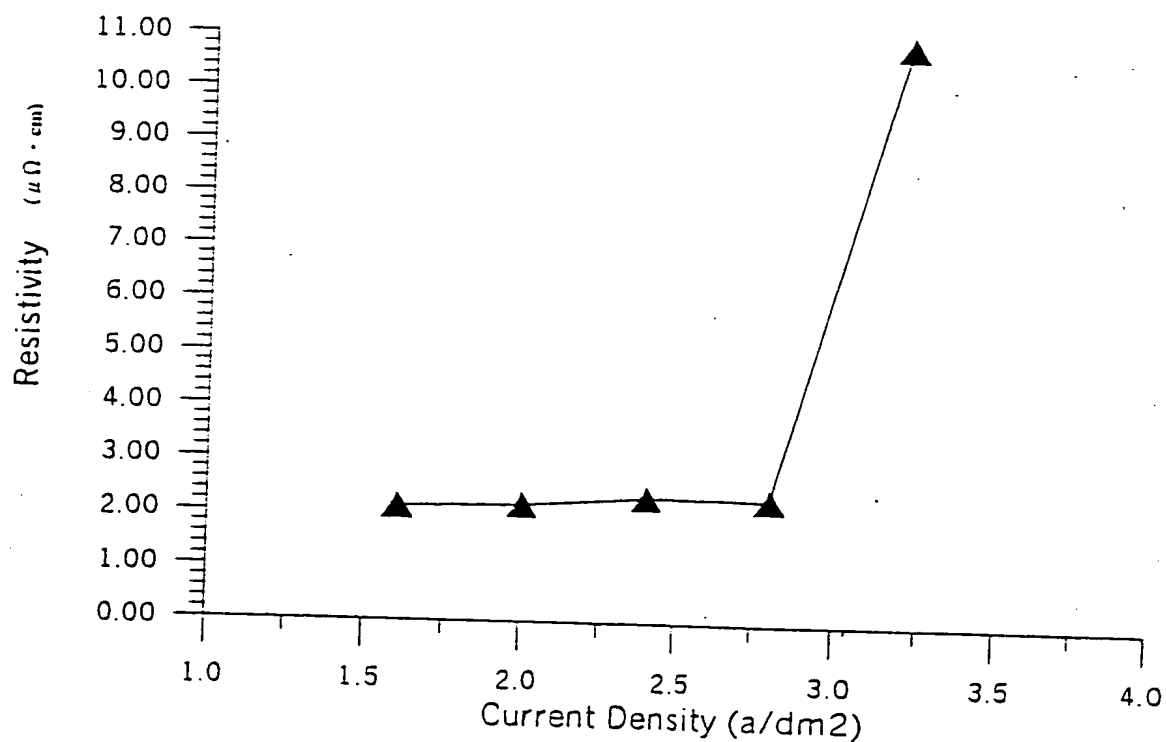
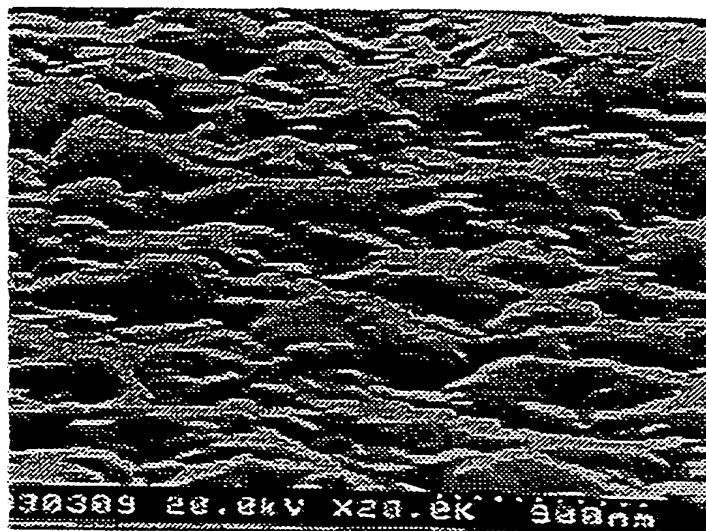


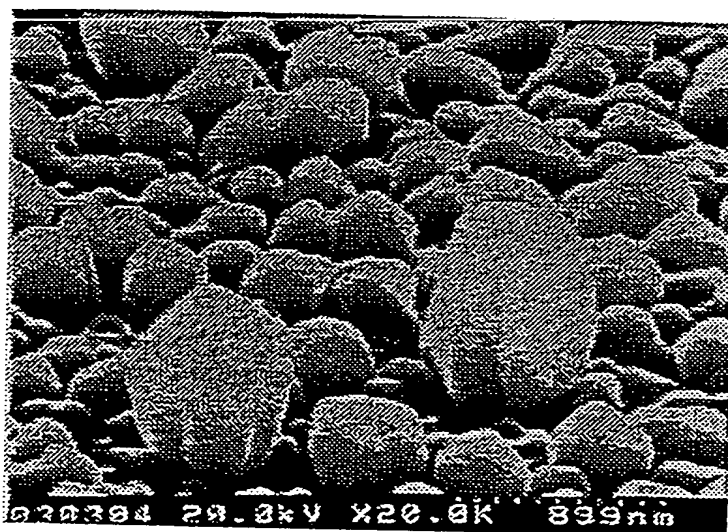
Fig 10. Film resistivity change as a function of applied current variation.

(CuSO₄•5H₂O at 90g/l, H₂SO₄ at 197g/l and time at 2min)

THIS PAGE BLANK (USPTO)



(a) 1.2 A/dm²



(b) 3.2 A/dm²

Fig 11. Cu film morphology at different applied currents..

THIS PAGE BLANK (USPTO)

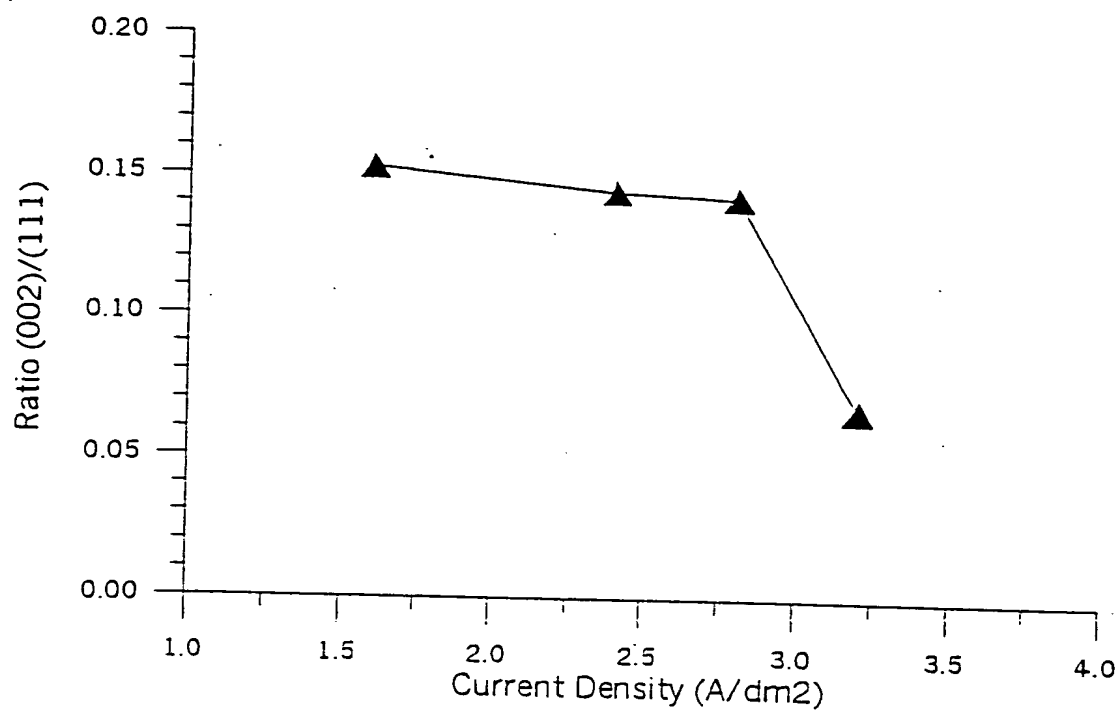


Fig 12. XRD measurement at various applied current.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

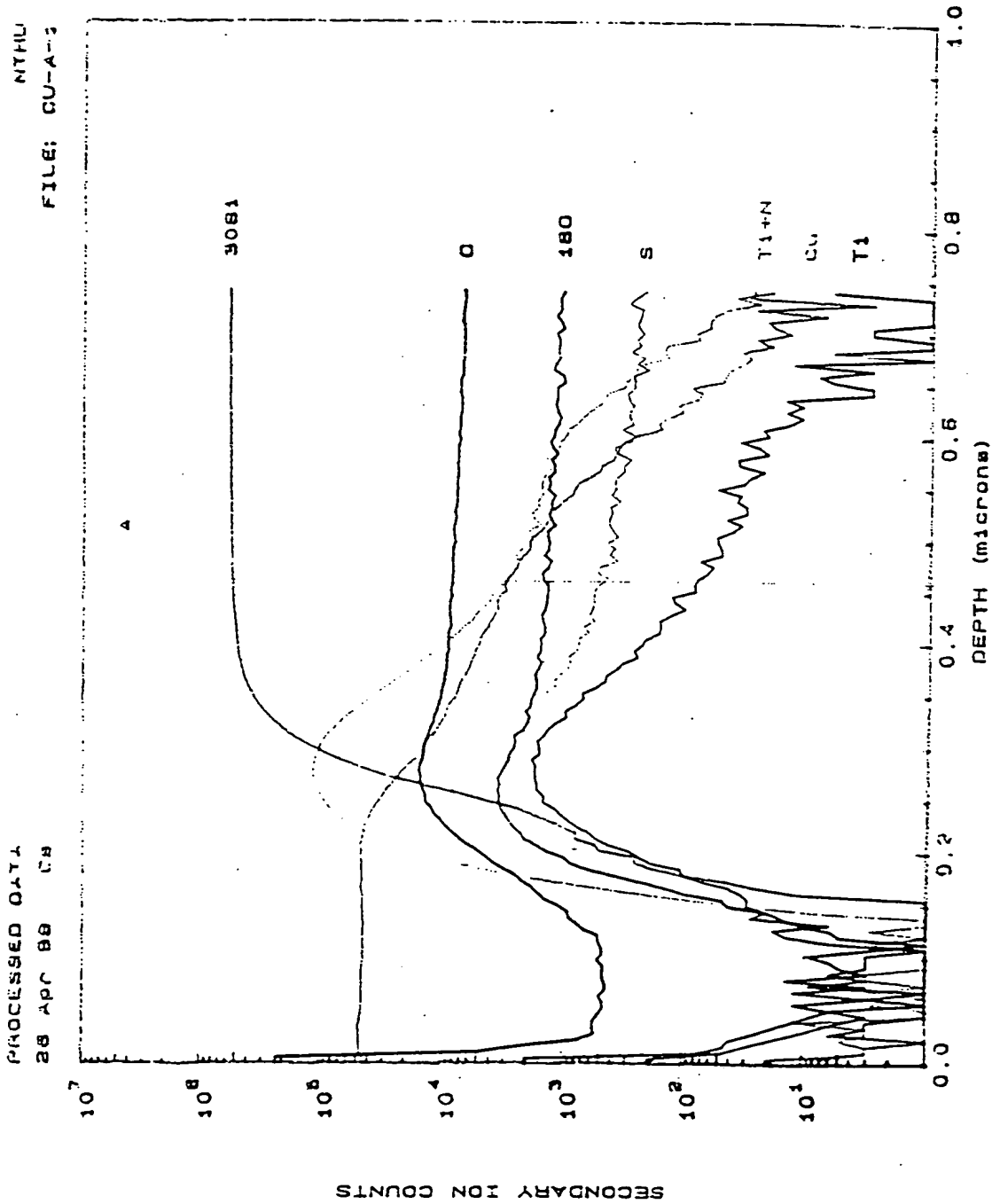


Fig 13.(a) The SIMS results showed that oxygen concentration in electroplated Cu film at low applied current density of 1.2A/dm².

THIS PAGE BLANK (USPTO)

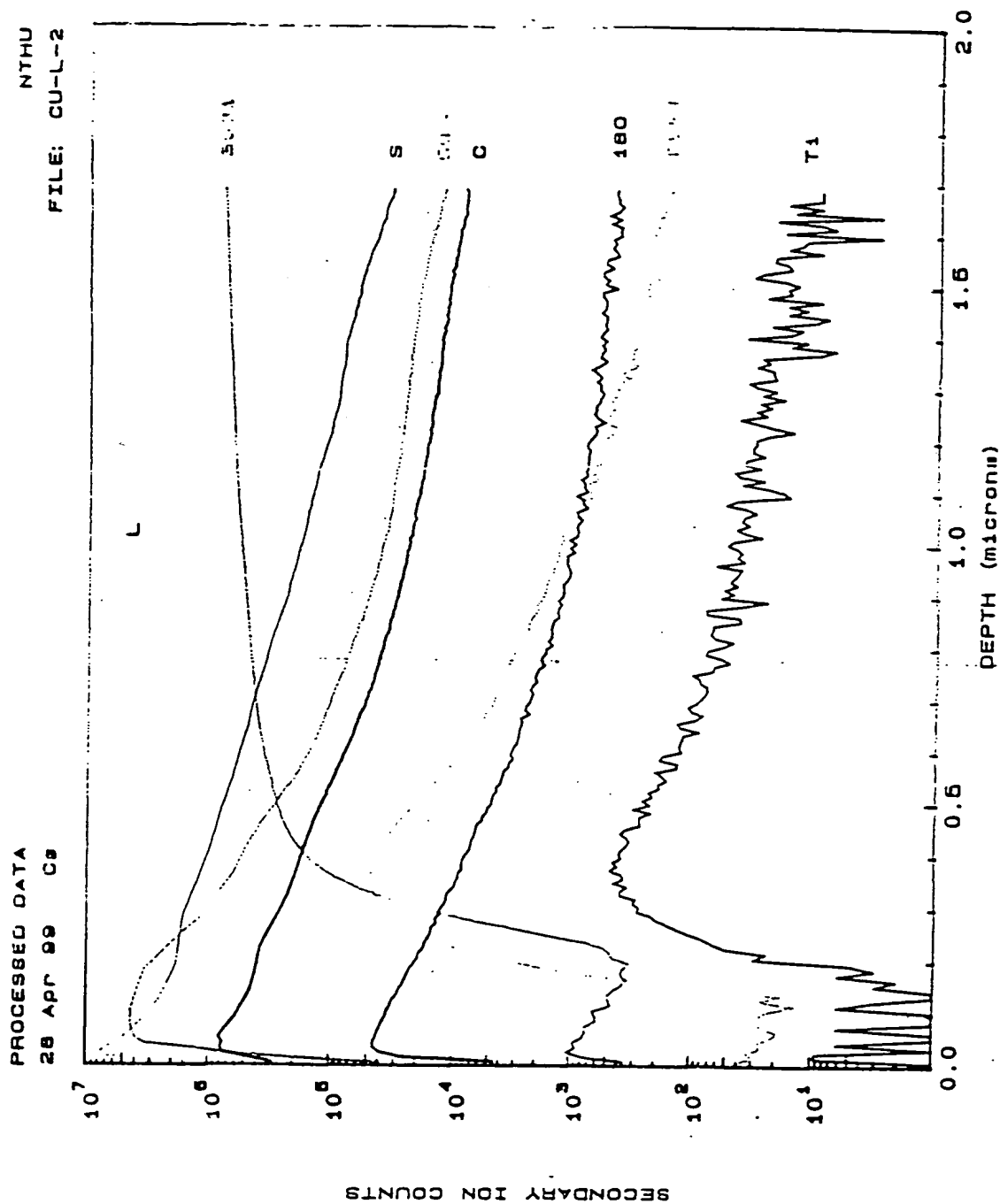


Fig 13.(b) The SIMS results showed that oxygen concentration in electroplated Cu film at high applied current density of 3.2A/dm^2 .

THIS PAGE BLANK (USPTO)

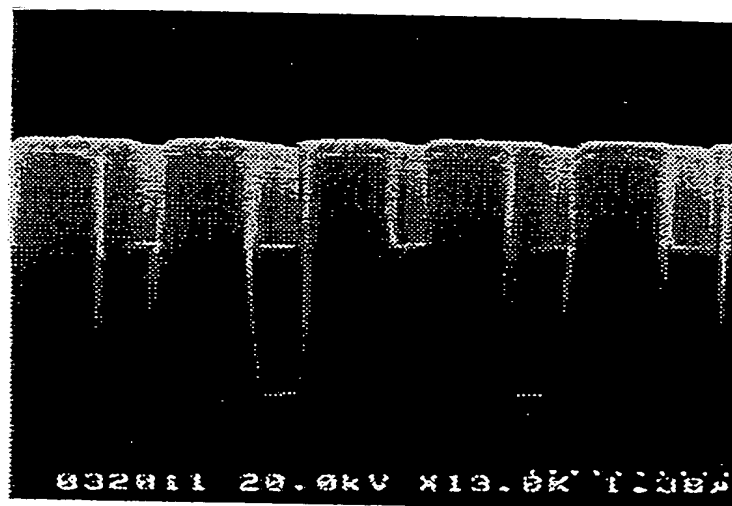
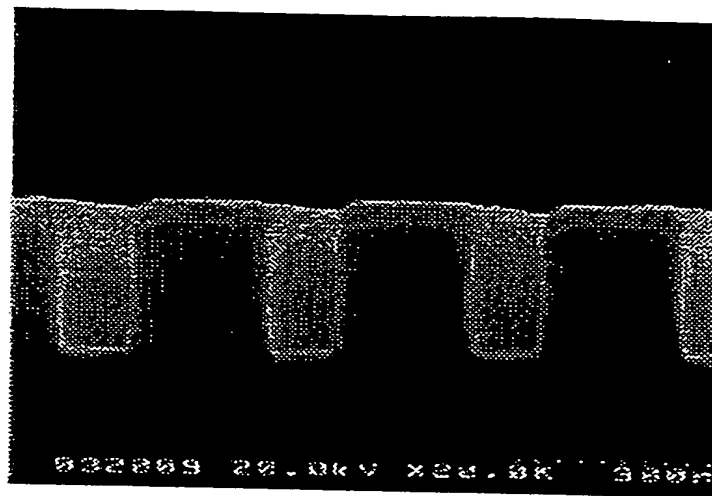


Fig 14. Showed the images of pattern wafer before electroplating.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

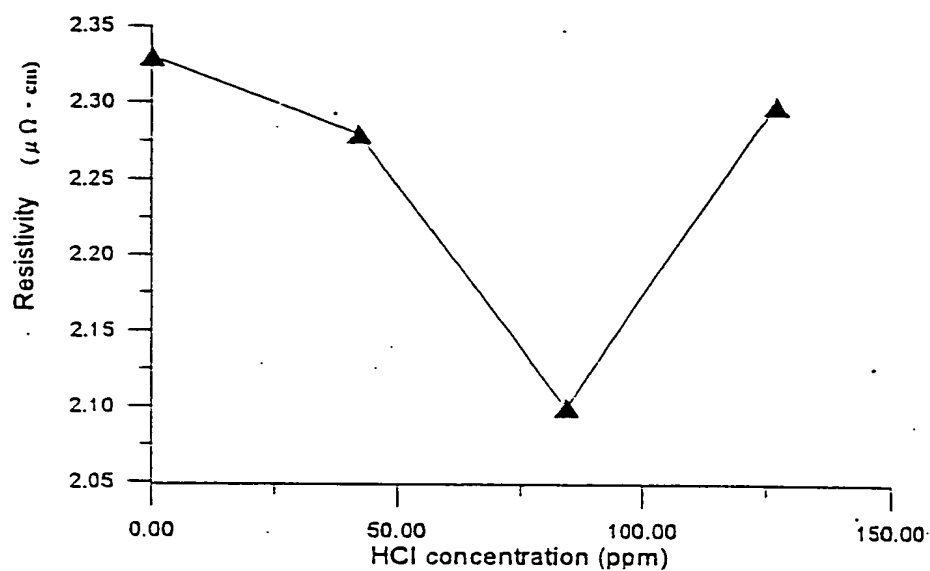
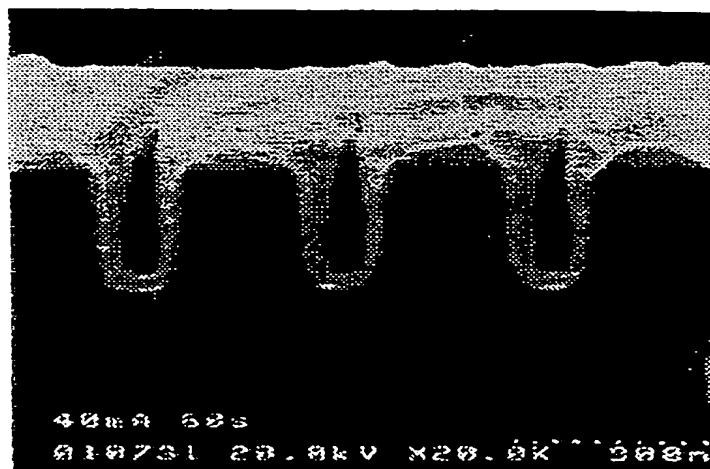
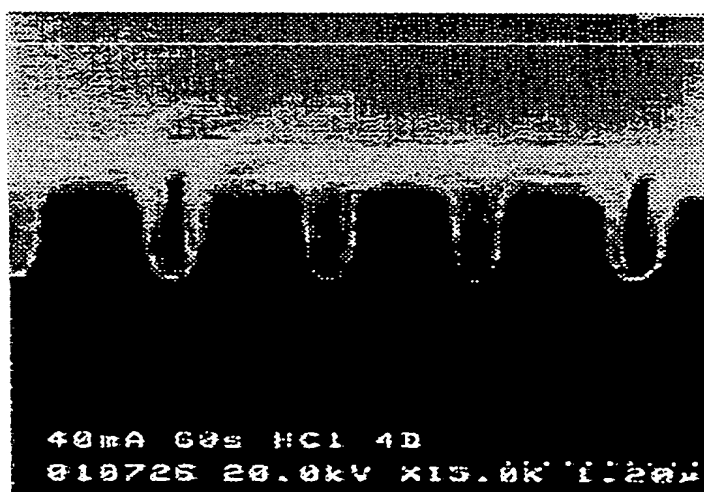


Fig 15. The relationship of Cu film resistivity vs. various concentration of HCl. ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ at 90g/l, H_2SO_4 at 197g/l, current density at 2.4 A/dm² and time at 2min)

THIS PAGE BLANK (USPTO)



(a)



(b)

Fig 16. The uniformity at the top of the trench is (a) not smooth without HCl addition (b) more smooth with HCl addition.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

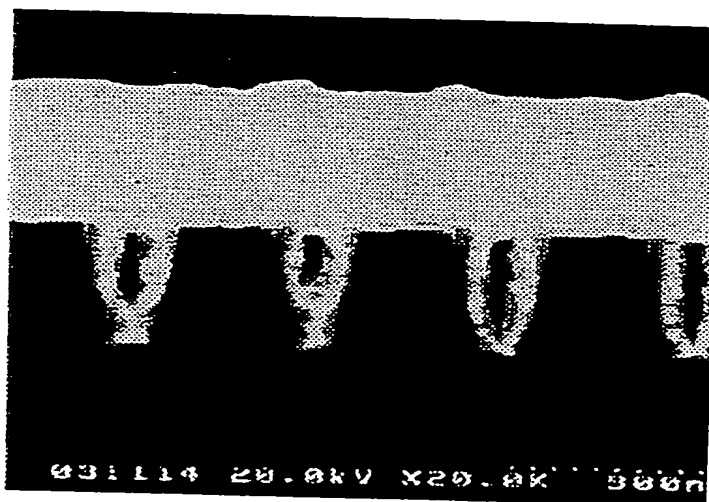
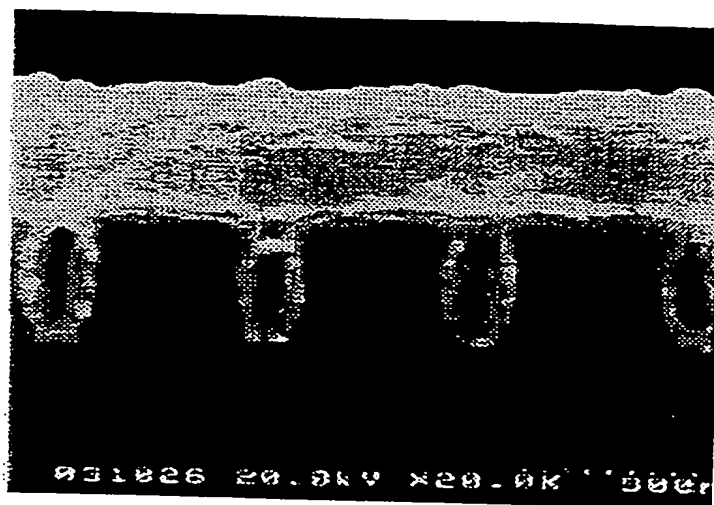


Fig 17. Voids are obviously formed in the trench without any additive agent addition.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

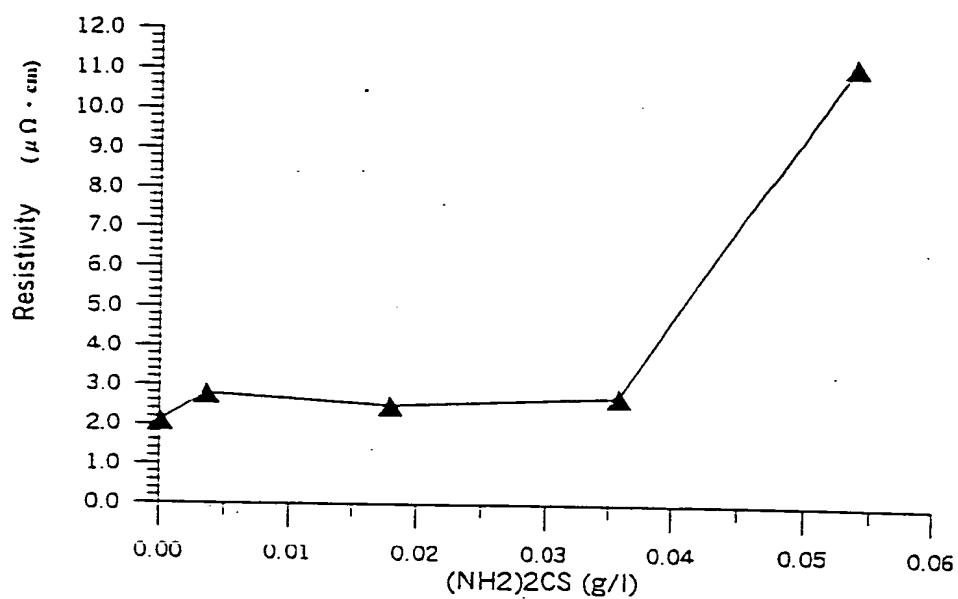


Fig 18. The relationship of Cu film resistivity vs. various concentration of $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$. ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ at 90 g/l, H_2SO_4 at 197 g/l, HCl at 70 ppm, current density at 2.4 A.dm² and time at 2min)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

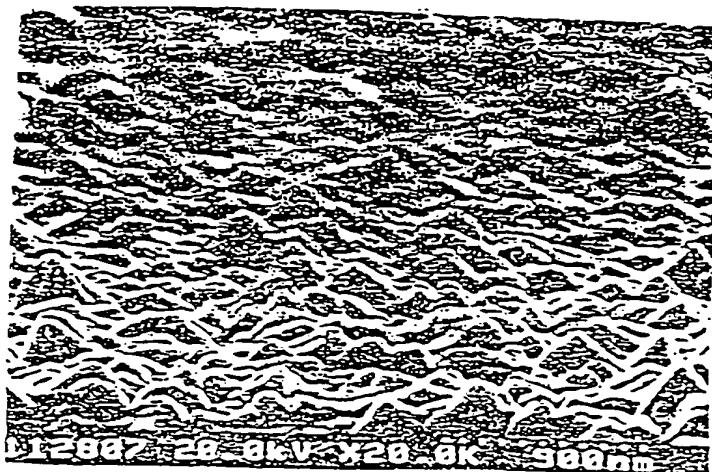


Fig 19. SEM image of the electroplated Cu film at 0.03g/l of thiourea
Addition, applied current density is 2.4A/dm².

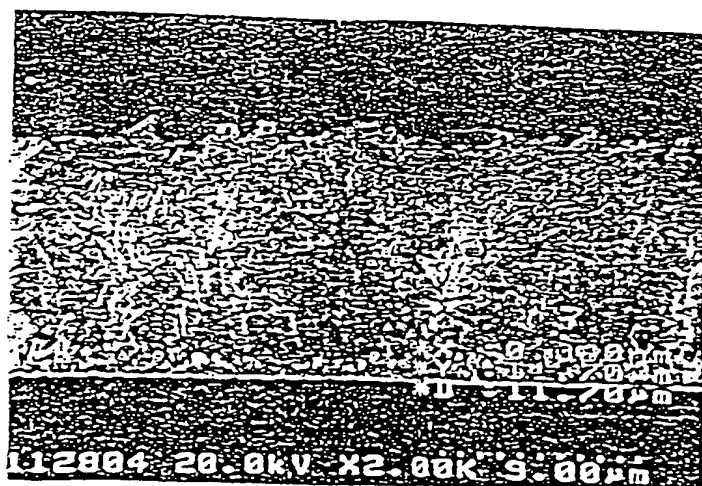


Fig 20. SEM image of the electroplated Cu film at 0.054g/l of thiourea
addition, applied current density was 2.4A/dm².

THIS PAGE BLANK (USPTO)

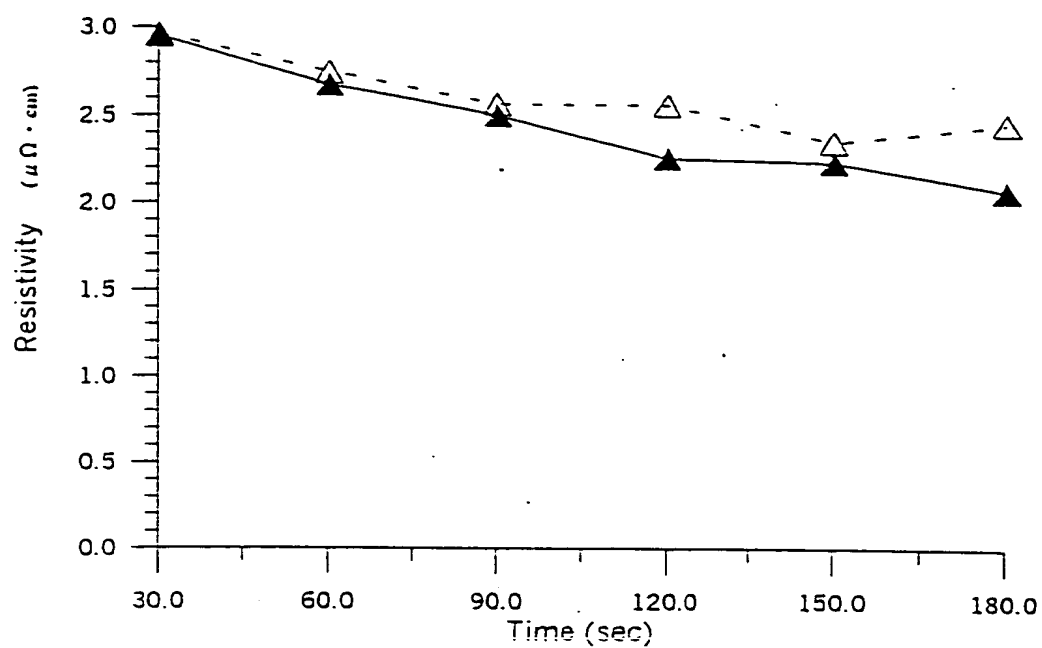


Fig 21. The relationship of Cu film resistivity vs. deposition time

(CuSO₄·5H₂O at 90g/l, H₂SO₄ at 197g/l, HCl at 70 ppm,

current density at 1.2 A.dm²)

Note: \triangle with (NH₂)₂CS 0.0036g/l and \blacktriangle without (NH₂)₂CS

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PROCESSED DATA
26 APR 80 CH

FILE: CU-A-2

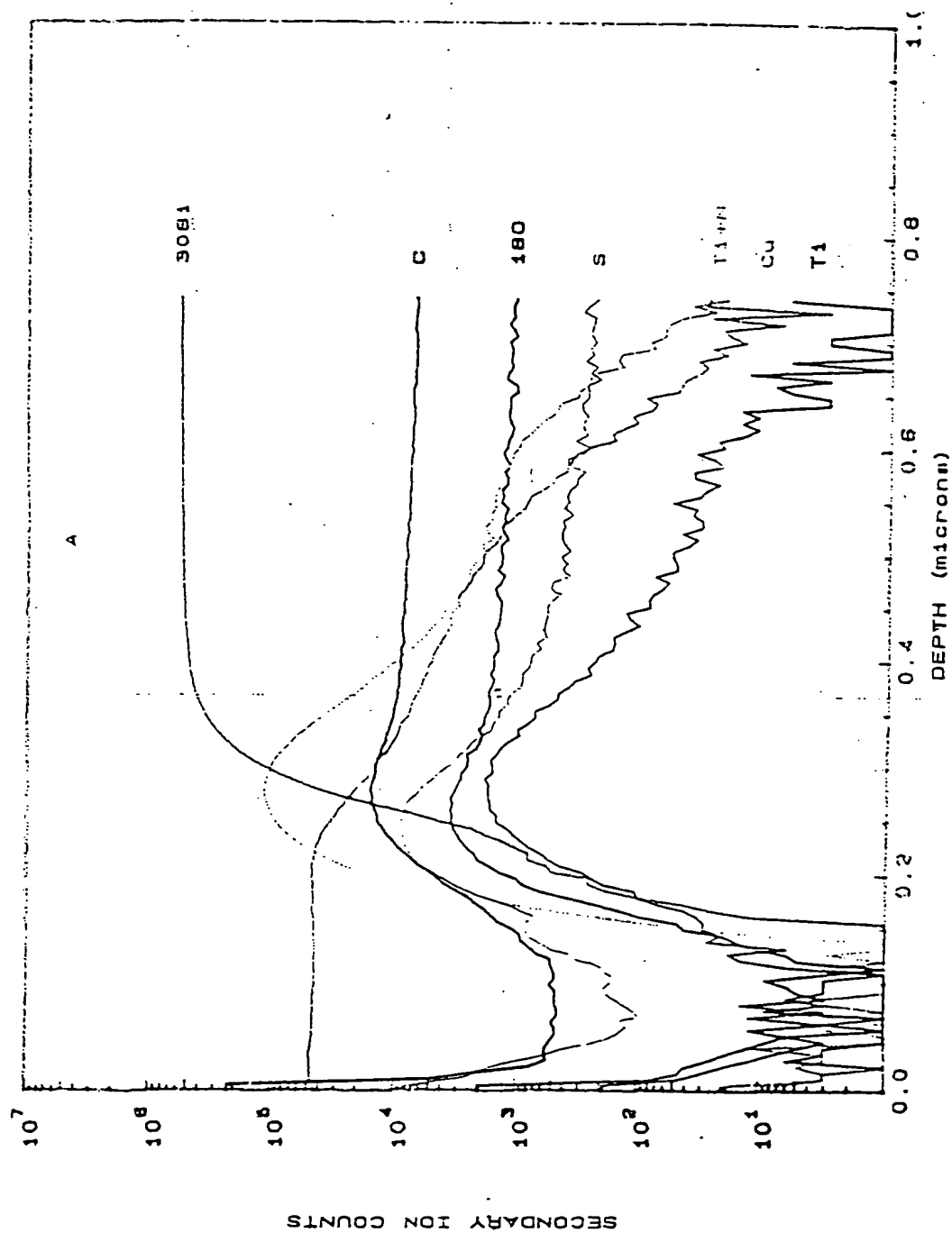


Fig 22. (a) SIMS analysis on Cu film without thiourea presence.

NDL

THIS PAGE BLANK (USPTO)

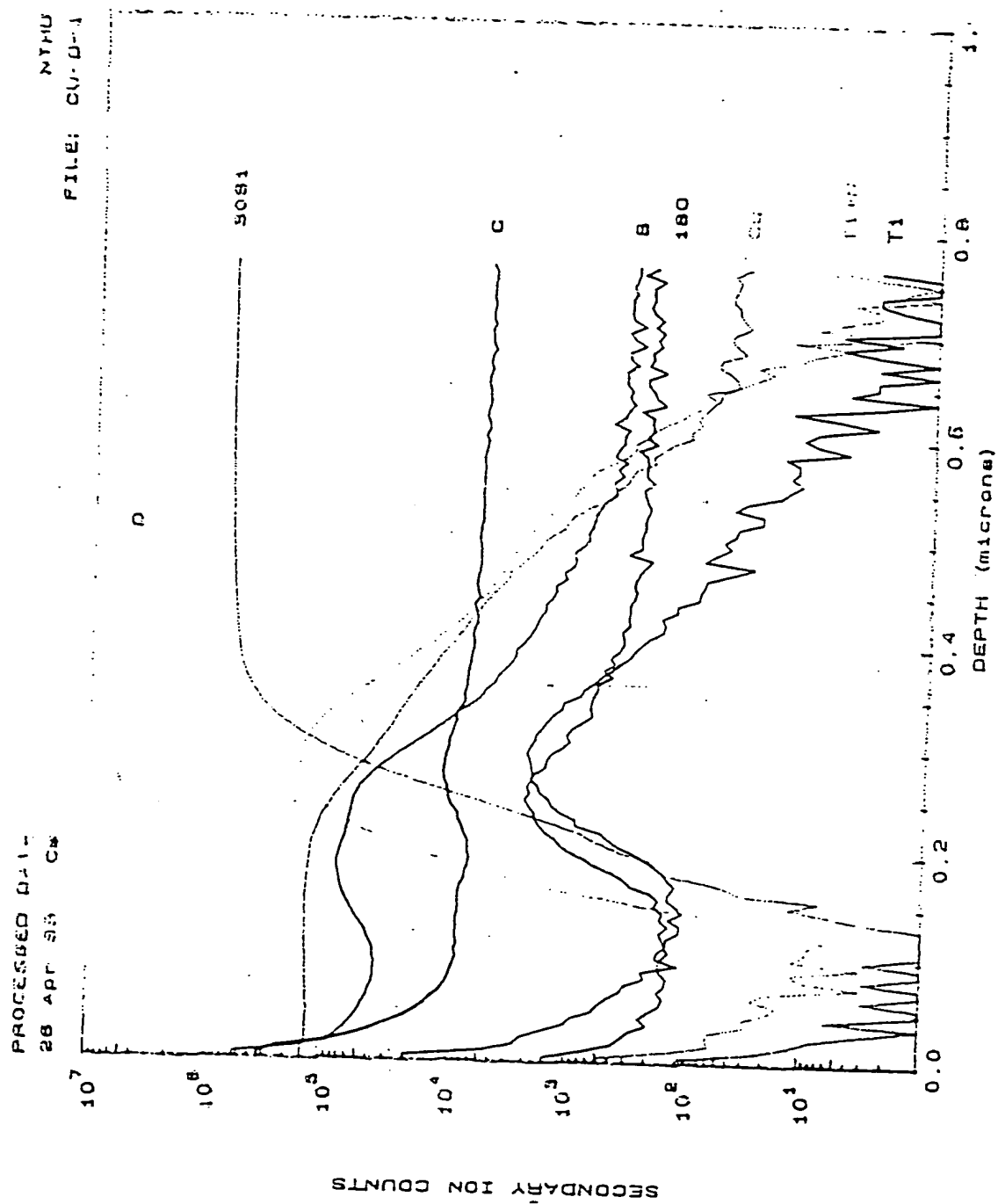


Fig 22. (b) SIMS analysis on Cu film with thionra 0.0036g/l addition.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

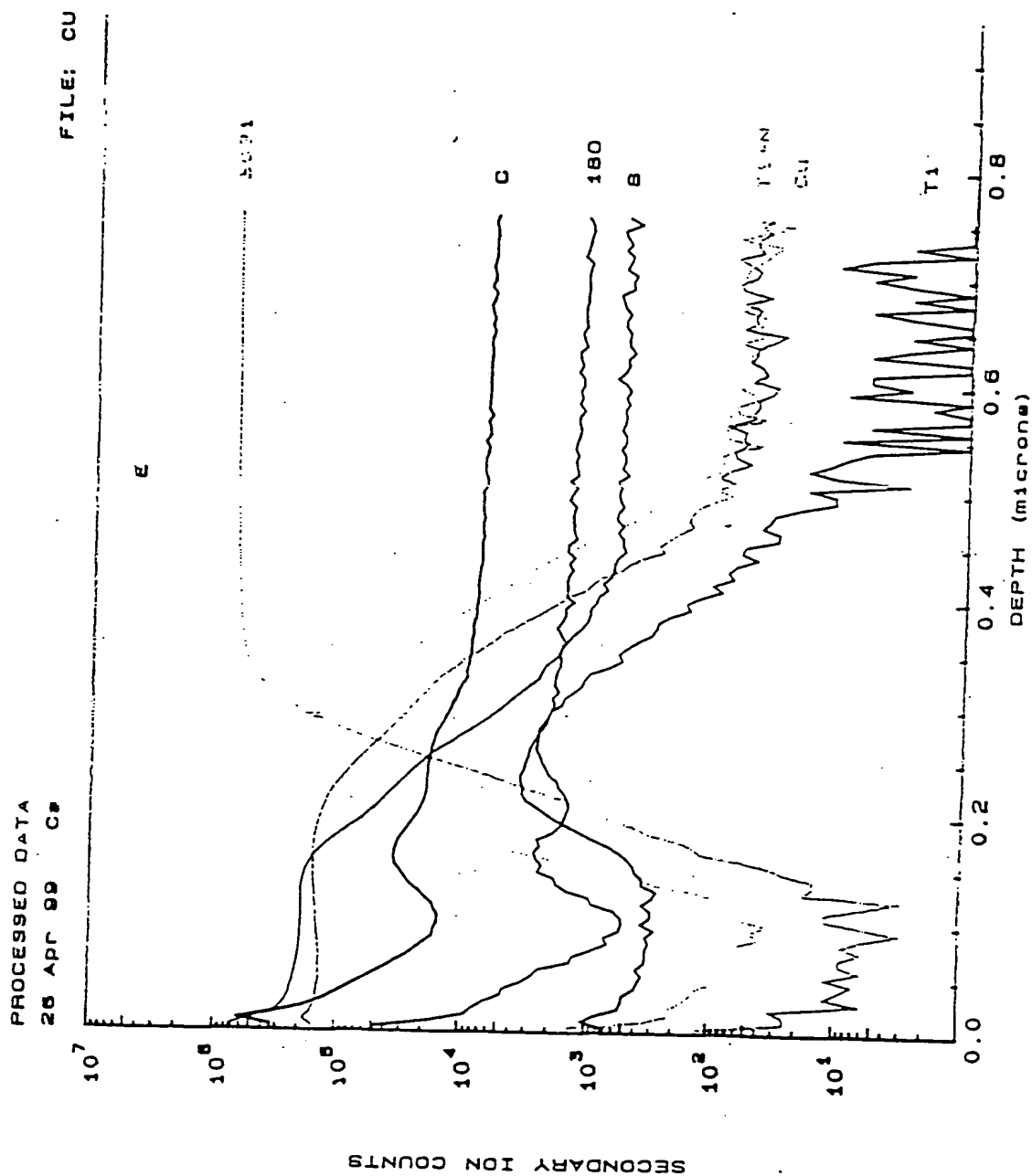
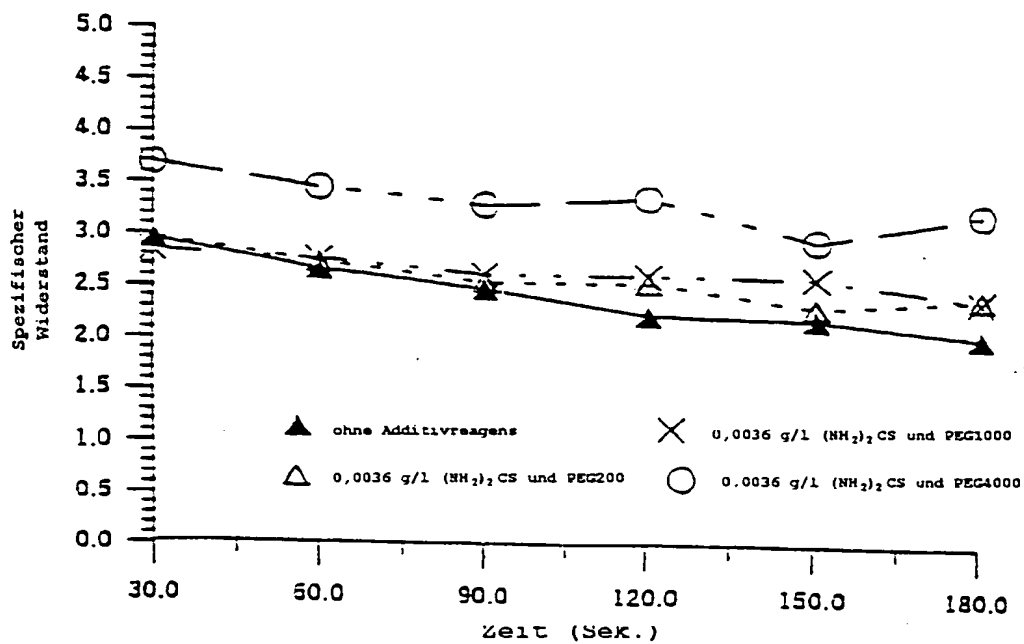


Fig 22. (c) SIMS analysis on Cu film with thiourea 0.018g/l addition.

THIS PAGE BLANK (USPTO)



Figur 23. Der spezifische Widerstand von Cu-Filmen ändert sich mit verschiedenem PEG-Molekulargewicht bei verschiedener Abscheidungszeit. (CuSO₄·5H₂O: 90 g/l, H₂SO₄: 197 g/l, HCl: 70 ppm, Stromdichte: 1,2 A/dm²)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

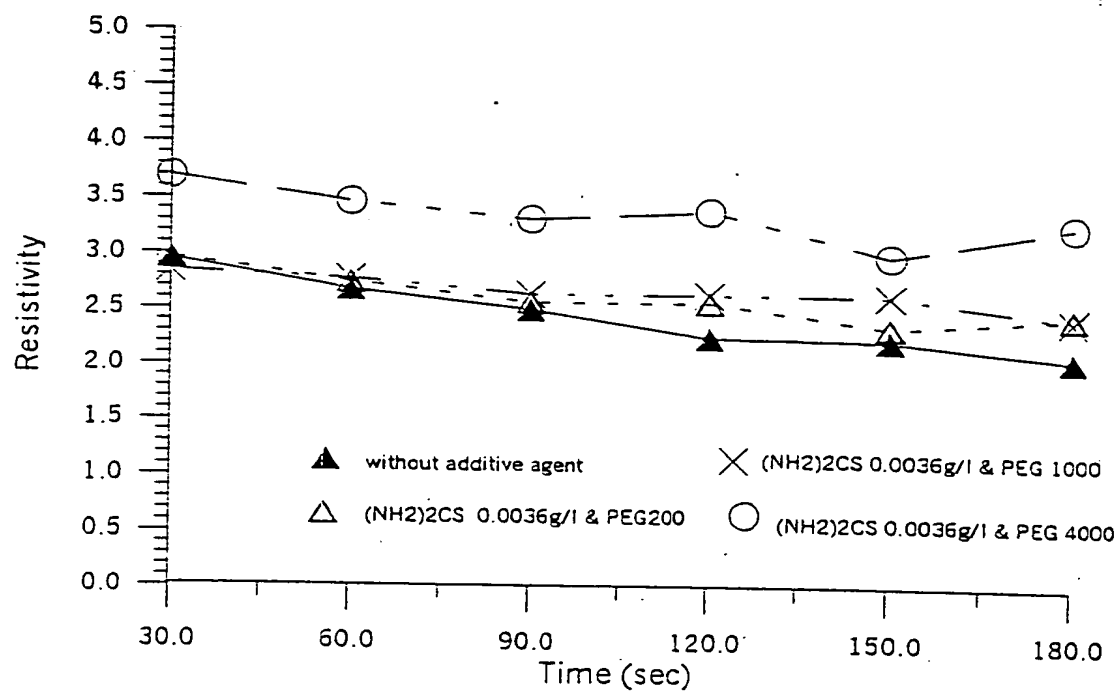
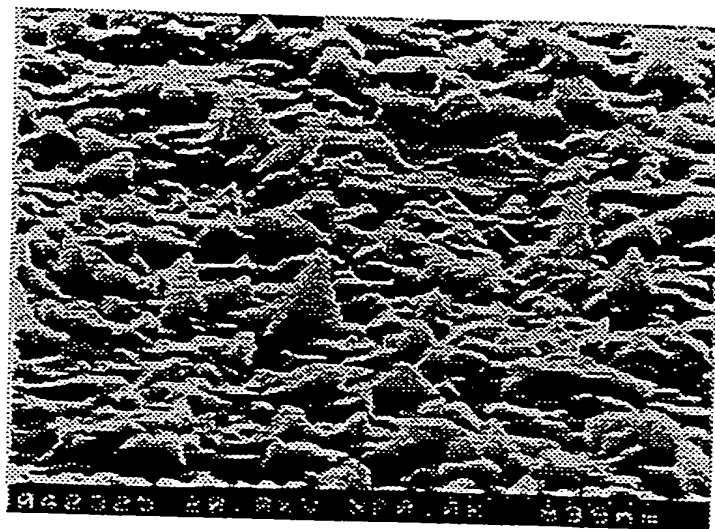
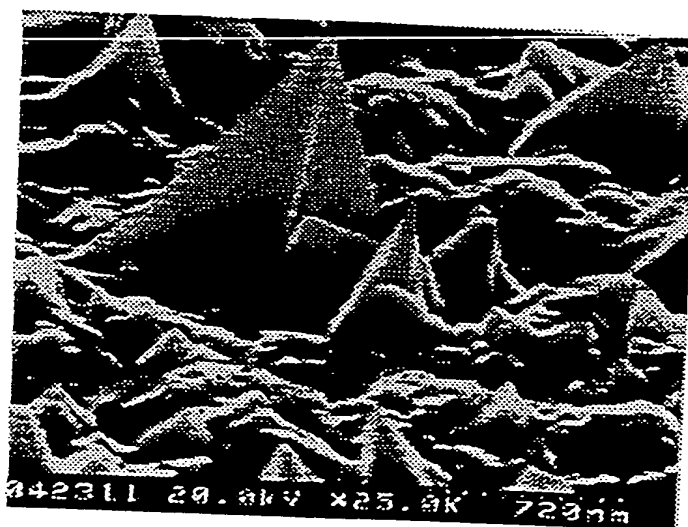


Fig 23. The resistivity of Cu films change with various PEG molecular weight at different deposition time. ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ at 90g/l, H_2SO_4 at 197g/l, HCl at 70 ppm, current density at 1.2 A.dm²)

THIS PAGE BLANK (USPTO)



(a)



(b)

Fig 24. Film morphology analysis with different amount of Thiourea

Addition (a) PEG1000 added (b) PEG10,000 added

THIS PAGE BLANK (USPTO)

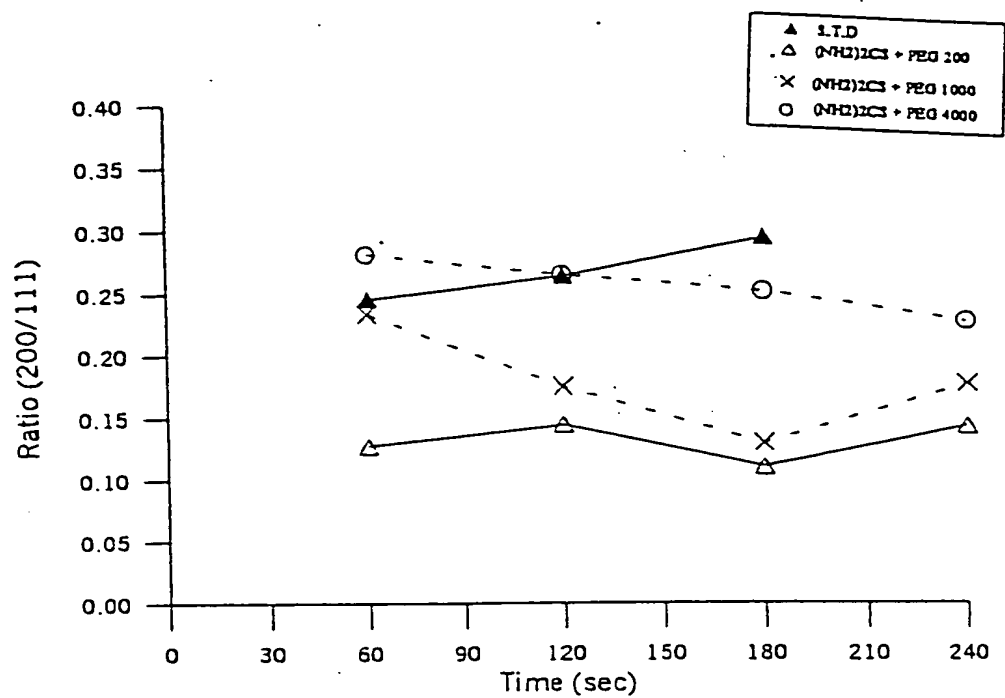


Fig 25. XRD measurement at various PEG molecular weight.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

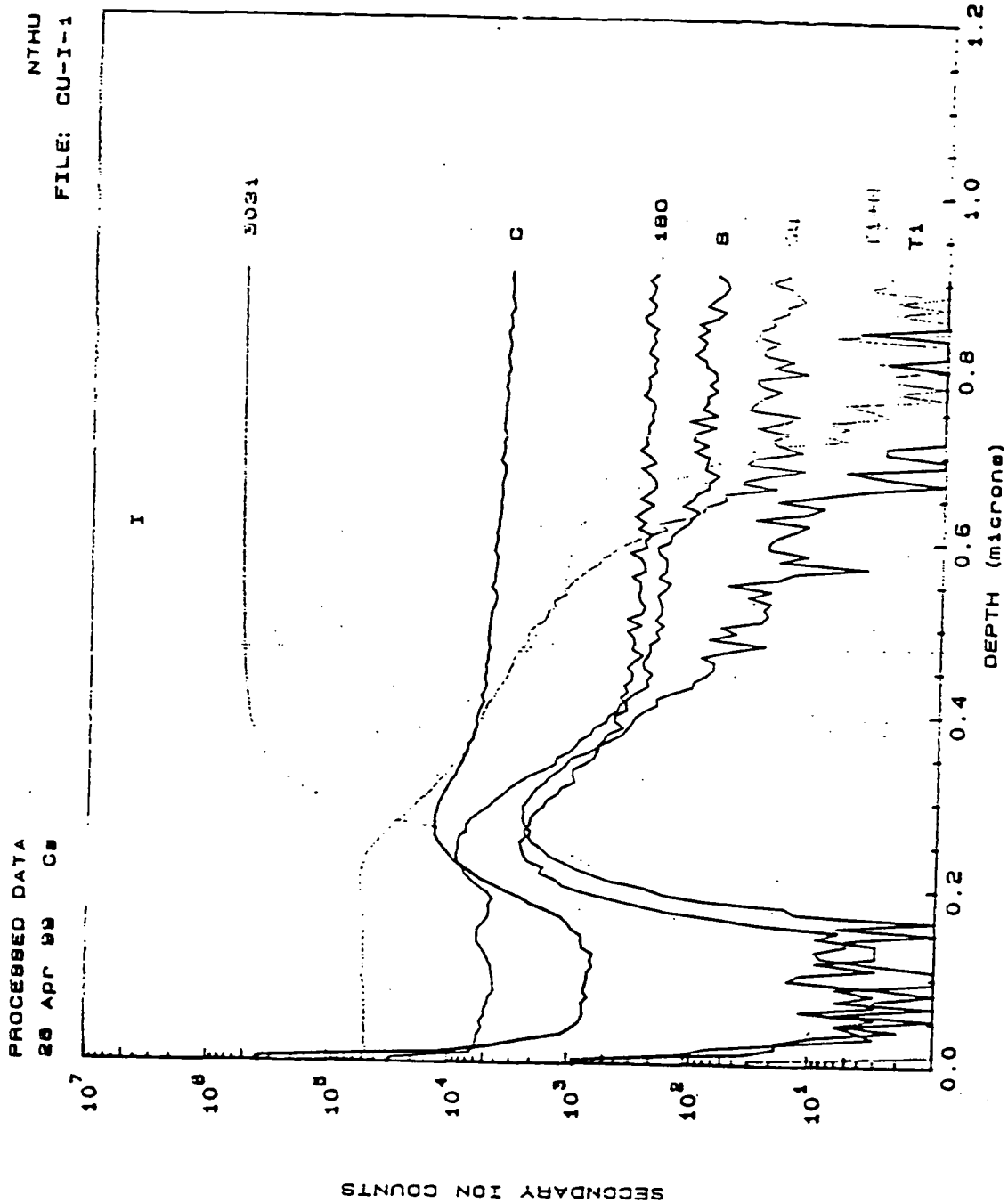


Fig 26. (a)The SIMS analysis on Cu film with Thiourea and PEG200

addition.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

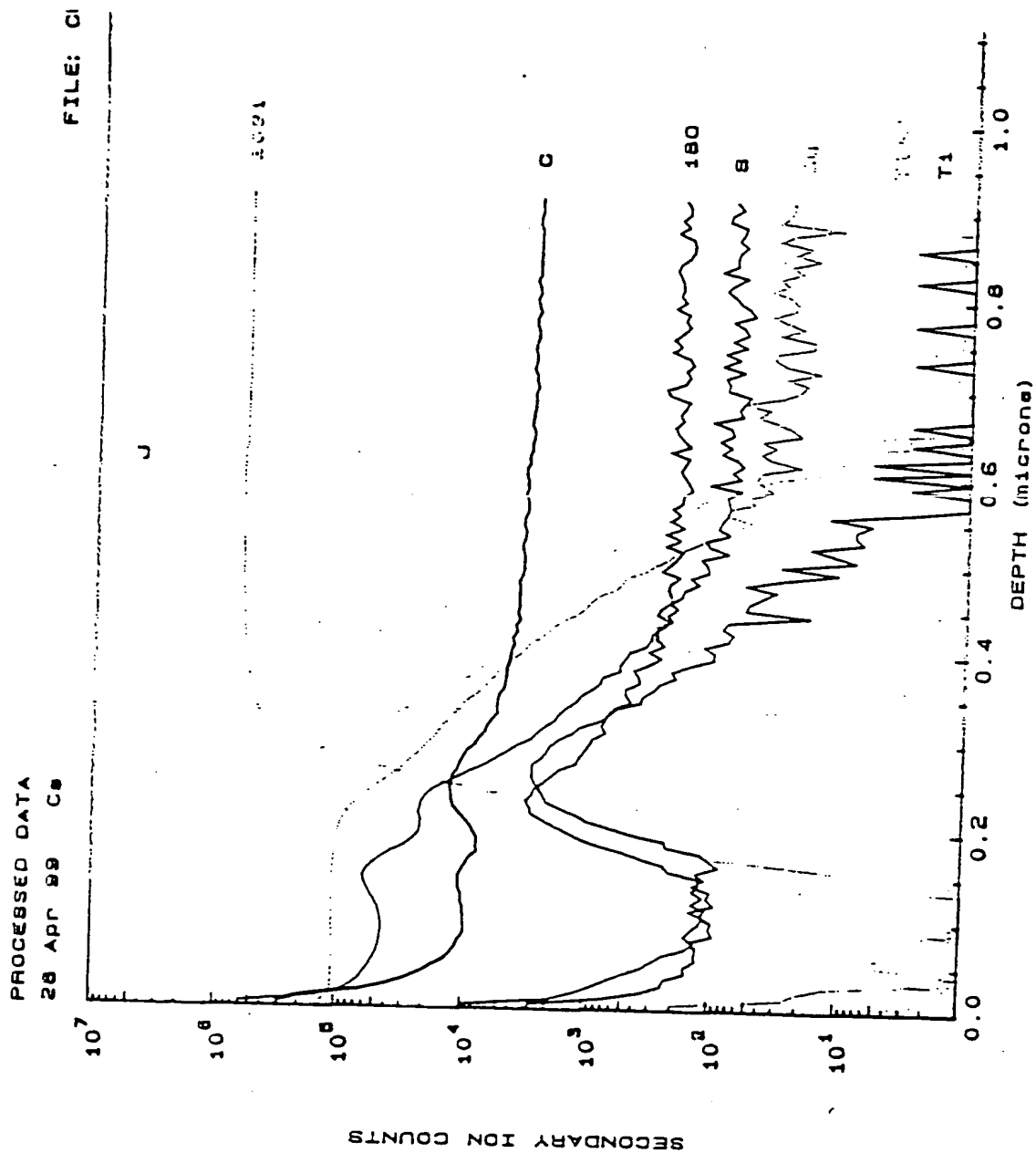


Fig 26. (b) The SIMS analysis on Cu film with Thiourea and PEG4000

addition

THIS PAGE BLANK (USPTO)

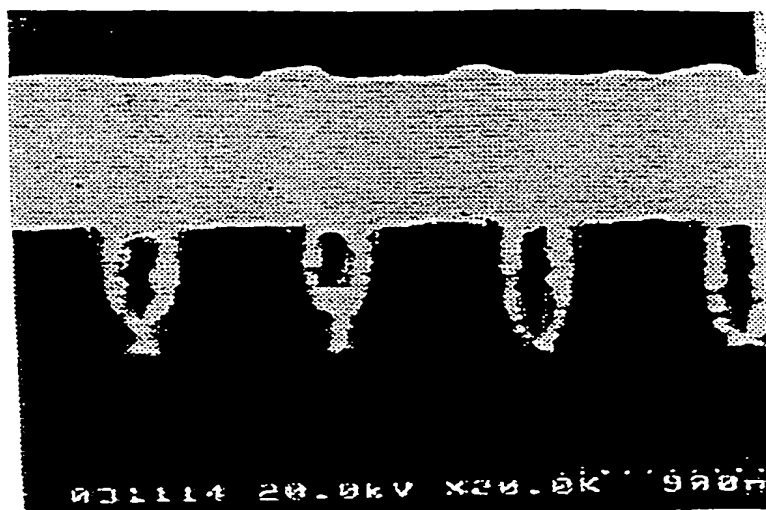
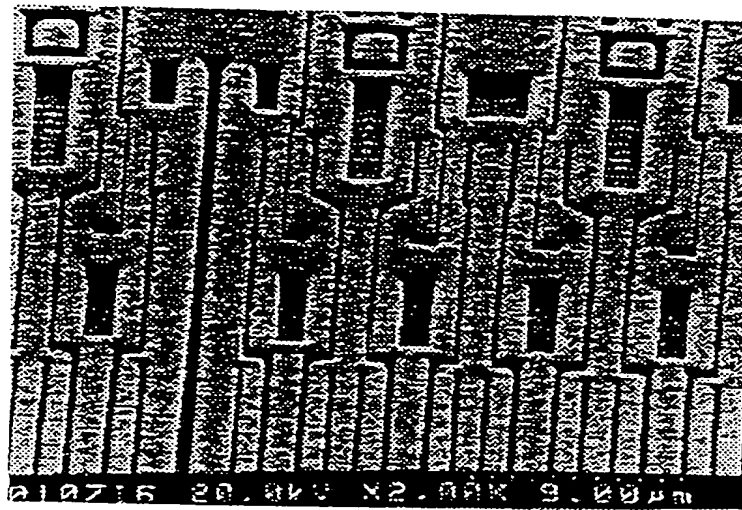


Fig 27. The SEM image of the electroplated Cu film without additive agent addition. The dimension of trench is $0.25 \mu\text{m}$.

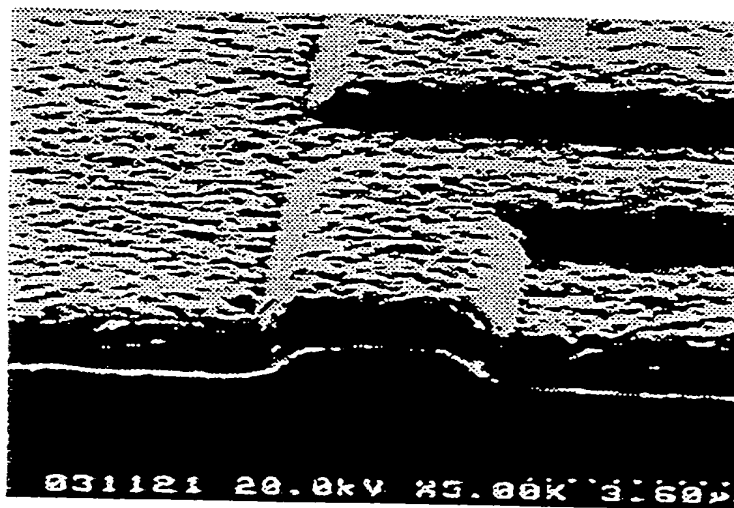


Fig 28. The SEM image of the electroplated Cu film at 0.06g/l of $(\text{NH}_2\text{OH})\text{H}_2\text{SO}_4$ addition. The dimension of trench is $0.25 \mu\text{m}$.

THIS PAGE BLANK (USPTO)



(a)



(b)

Fig 29. (a) & (b) A low magnification of the SEM image of Cu Electroplate on $0.3\sim0.8\mu\text{m}$ of trench/via.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

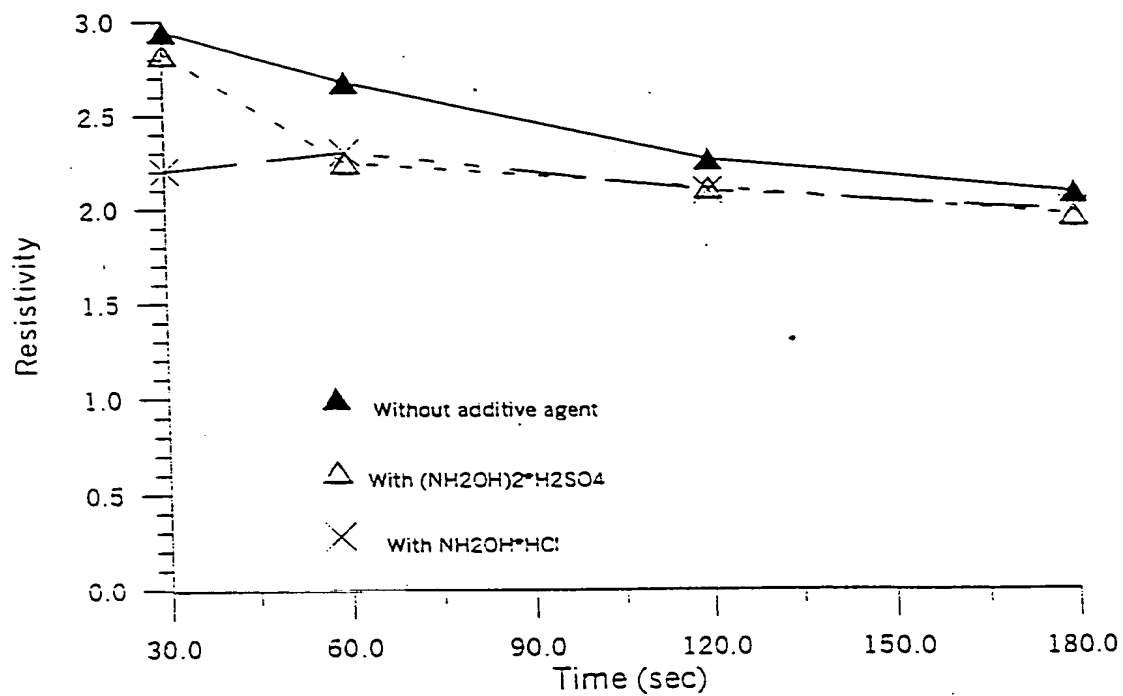


Fig 30. The resistivity change with different amount of additive agent at different deposition time.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

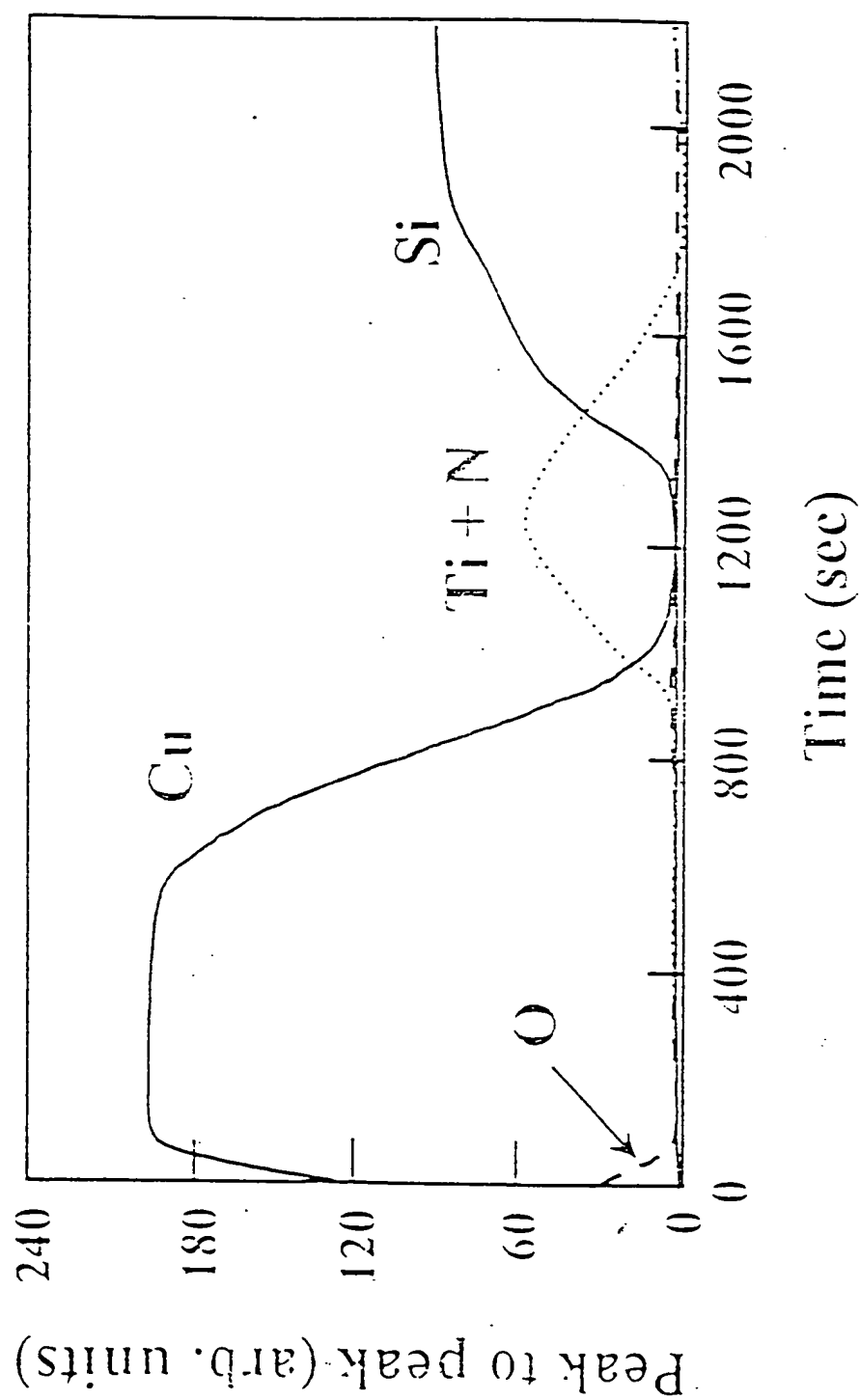


Fig 31. The AES analysis of the Cu film at 0.06g/l of $(\text{NH}_2\text{OH})_2\text{H}_2\text{SO}_4$ addition.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

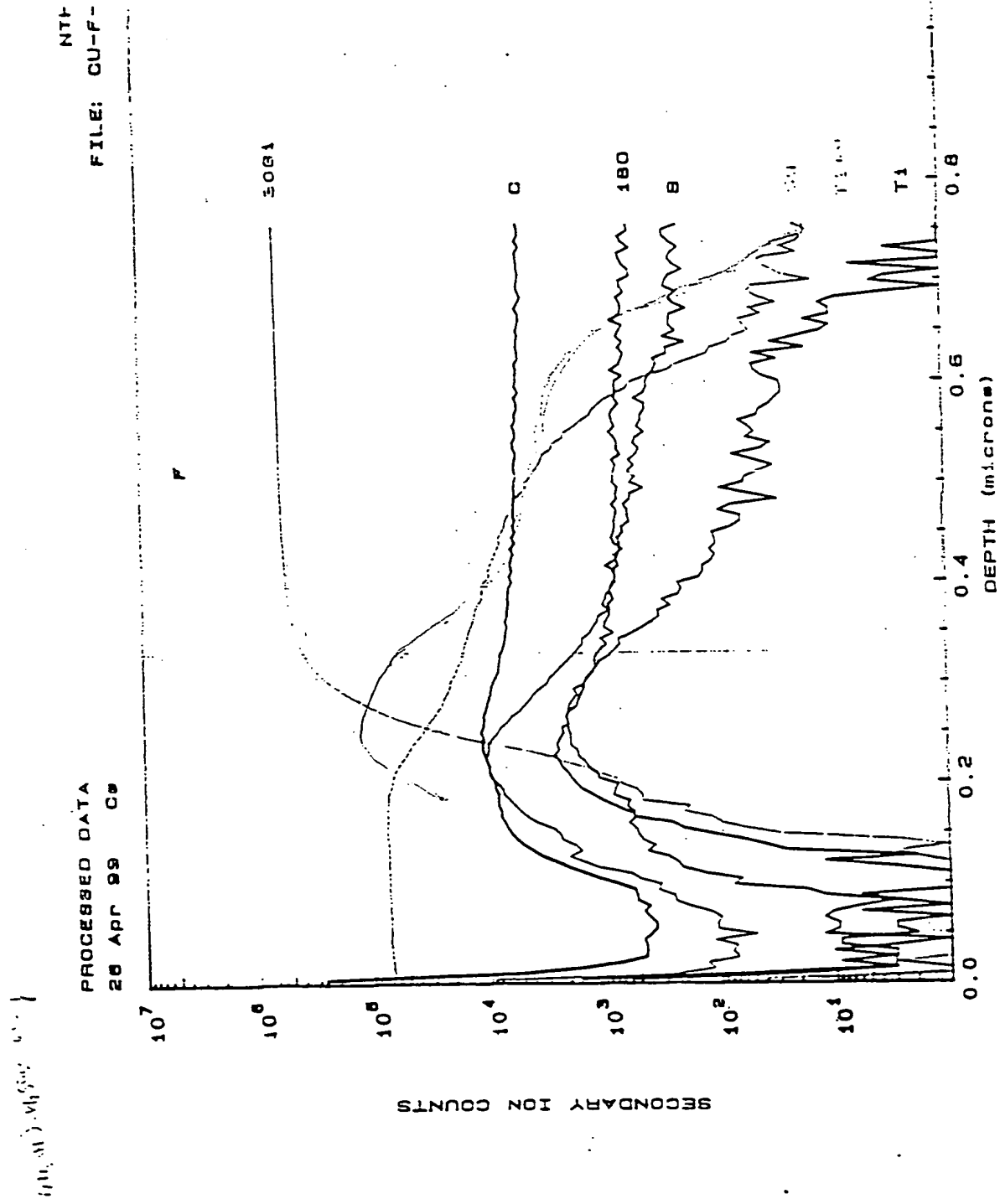


Fig 32. The SIMS analysis on Cu film at 0.06g/l of $(\text{NH}_2\text{OH})_2\text{H}_2\text{SO}_4$

addition.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

2) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
8. März 2001 (08.03.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/16403 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C25D 3/38

(21) Internationales Aktenzeichen: ✓ PCT/EP00/08312

(22) Internationales Anmeldedatum:
✓ 25. August 2000 (25.08.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

✓ (30) Angaben zur Priorität:
199 41 605.2 1. September 1999 (01.09.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): MERCK PATENT GMBH [DE/DE]; Frankfurter
Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HU, Jung-Chih
[—/—]; 101 Section 2 Kuang Fu Road, Hsinchu (TW).
GAU, Wu-Chun [—/—]; 101 Section 2 Kuang Fu
Road, Hsinchu (TW). CHANG, Ting-Chang [—/—]; 70
Lien-Hai Road, Kaohsiung (TW). FENG, Ming-Shiann
[—/—]; 100 Ta Hsueh Road, Hsinchu (TW). CHENG,
Chun-Lin [—/—]; 10F, No. 25, Hwan Shi Road, Section
4, Lane 300, Jung Li Taur-Yuan (TW). LIN, You-Shin
[—/—]; No. 94, Wen-Sheng Road, Su-Yuh, Yi-Lan (TW).
LI, Ying-Hao [—/—]; 33 Ching Chien I Road, Kuan
Yin Industrial Road, Taoyuan (TW). CHEN, Lih-Juann
[—/—]; 101 Section 2 Kuang Fu Road, Hsinchu (TW).

(74) Gemeinsamer Vertreter: MERCK PATENT GMBH;
Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AL, AM, AT, AU,
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE,
DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID,
IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL,
PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eura-
sisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI,
FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- Mit internationalem Recherchenbericht.
- Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: GALVANIZING SOLUTION FOR THE GALVANIC DEPOSITION OF COPPER

(54) Bezeichnung: GALVANISIERUNGSLÖSUNG FÜR DIE GALVANISCHE ABSCHIEDUNG VON KUPFER

(57) Abstract: The invention relates to a novel galvanizing solution for the galvanic deposition of copper. Hydroxylamine sulfate or hydroxylamine hydrochloride are utilized as addition reagents and added to the galvanizing solution during the galvanic deposition of copper which is used in the manufacture of semiconductors.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine neue Galvanisierungslösung für die galvanische Abscheidung von Kupfer. Dabei werden Hydroxylaminsulfat und Hydroxylaminhydrochlorid als Additivreagentien verwendet und der bei der galvanischen Abscheidung von Kupfer in der Halbleiterproduktion verwendeten Galvanisierungslösung zugesetzt.

WO 01/16403 A1

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Galvanisierungslösung für die galvanische Abscheidung
von Kupfer

Die vorliegende Erfindung betrifft eine neue Galvani-
5 sierungslösung für die galvanische Abscheidung von
Kupfer. Dabei werden Hydroxylaminsulfat oder
Hydroxylaminhydrochlorid als Additivreagentien verwen-
det und der bei der galvanischen Abscheidung von Kupfer
in der Halbleiterproduktion verwendeten Galvanisie-
10 rungslösung zugesetzt.

(I) Einleitung

Für lange und schmale Leiterbahnen bietet sich Kupfer an, da es einen geringen spezifischen Widerstand aufweist und gute Zuverlässigkeit erwarten läßt. Vor
5 der Einführung der Cu-Metallisierung müssen jedoch noch die mit Cu verbundenen Verarbeitungsschwierigkeiten überwunden werden. Zur Einbindung der Cu-Metallisierung in die Produktion müssen auch kommerziell ausgereifte
10 Anlagen zuerst noch entwickelt werden.

Das Füllen von Durchkontaktierungen und Leiterbahnen erfolgt durch galvanische (elektrochemische) Abscheidung. Einer der Hauptnachteile bei der stromlosen Ab-
15 scheidung von Kupfer besteht jedoch in der geringen Galvanisierungsgeschwindigkeit. Außerdem muß man auch andere Nachteile berücksichtigen, wie z.B. Kontamination, Gesundheit, komplexe Verbindungen und schwierige Steuerung. Für die Kupferabscheidung stellt die galva-
20 nische Abscheidung eine attraktive Alternative dar, da sie für Wolfram und Aluminium nicht zur Verfügung steht. Die galvanische Abscheidung ist im Vergleich zur Vakuumfertigungstechnik und zur stromlosen Abscheidung sehr preisgünstig. Eine Reihe von Forschungsgruppen hat
25 galvanische Abscheidungsverfahren zur Anwendung in Damascene-Strukturen entwickelt. Die galvanische Abscheidung ist mit dem potentiellen Nachteil behaftet, daß es sich um ein zweistufiges Verfahren handelt. Im Gegensatz zu PVD- oder CVD-Verfahren, die in einem
30 Schritt abgeschlossen werden können (direkt über der Diffusionssperrschicht), muß bei der galvanischen Abscheidung vor der galvanischen Füllung eine dünne Keimschicht abgeschieden werden. Die Keimschicht liefert einen niederohmigen Leiter für den Galvanisierungsstrom, der den Prozeß antreibt, und erleichtert
35 außerdem die Filmkeimbildung. Wenn die Keimschicht nicht einwandfrei (d.h. kontinuierlich) ist, so kann bei der Kupferfüllung ein Hohlraum entstehen.

Für die Keimschicht verwendet man am besten Kupfer, da es eine hohe Leitfähigkeit aufweist und eine ideale Keimbildungsschicht mit hoher Leitfähigkeit darstellt. Die Kupferkeimschicht spielt bei der galvanischen Abscheidung in zweierlei Hinsicht eine kritische Rolle. Auf der Waferebene leitet die Keimschicht Strom vom Rand des Wafers zur Mitte, so daß man die Galvanisierungsstromquelle nur in der Nähe des Rands mit dem Wafer in Berührung zu bringen braucht. Die Saatschicht muß so dick sein, daß die Einheitlichkeit der galvanischen Abscheidung nicht durch Spannungsabfälle vom Waferrand zur Wafermitte vermindert wird. In einem örtlich begrenzten Bereich leitet die Keimschicht Strom von der Oberseite zum Boden von Durchkontaktierungen und Gräben. Wenn die Keimschicht am Boden nicht dick genug ist, bildet sich bei der Abscheidung in der Mitte der Durchkontaktierung oder des Grabens ein Hohlraum aus. Zur Herstellung eines einheitlichen und gut haftenden Films aus galvanisch abgeschiedenem Kupfer muß über der Sperrschicht eine Keimschicht fehlerfrei abgeschieden werden.

Im Prinzip kann man die Dicke der Keimschicht am Boden (bei einer Struktur mit hohem Aspektverhältnis) dadurch erhöhen, daß man die Dicke des auf dem Feld abgeschiedenen Kupfers erhöht. Durch einen Überschuß an auf der Feldebene abgeschiedenem Keimmateriel wird jedoch die Durchkontaktierung oder der Graben abgeschnürt, was einen mittigen Hohlraum im Film ergibt. PVD-Kupfer weist zwar bei hohem Aspektverhältnis von Durchkontaktierungen und Gräben eine schlechte Stufenabdeckung auf, wurde aber für die galvanische Abscheidung von Cu mit Erfolg angewandt. PVD-Kupfer eignet sich für die Keimschicht bis zu einer schmalsten Struktur von $0,3 \mu\text{m}$. Unterhalb von $0,3 \mu\text{m}$ kann die PVD-Kupfer-Keimschicht mit I-PVD-Verfahren (ionized PVD) abgeschieden werden. Außerdem wird für die nächsten Generationen wohl eine CVD-Keimschicht eingesetzt werden.

Kupfer-CVD stellt eine gute Alternative für die Keimschicht dar, was in erster Linie auf der Stufenabdeckung von fast 100% beruht. Eine überlegene Stufenabdeckung des CVD-Kupfer-Verfahrens bringt gegenüber dem PVD-Verfahren keine zusätzlichen Kosten mit sich. Mit dem CVD-Kupfer-Keimschicht-Verfahren gelingt die vollständige Ausfüllung von schmalen Durchkontaktierungen in einer Single-Damascene-Anwendung, einem wichtigen Zukunftstechnologie-Verfahren.

Die galvanische Abscheidung verläuft zwar in zwei Schritten, bietet aber laut Berechnungen eine geringere gesamte "Cost of Ownership" (COO) als CVD. In die COO-Berechnung gehen die Kosten für die Abscheidungsanlage, den Fertigungsraum und die Verbrauchsgüter ein, aber nicht die Bauelement- oder Verfahrensausbeuten. Der Hauptunterschied ist in erster Linie auf die niedrigeren Kapital- und Chemikalienkosten bei der galvanischen Abscheidung zurückzuführen. Dabei ist am wichtigsten, daß man mit einem gut abgestimmten Verfahren zur galvanischen Abscheidung Strukturen mit hohem Aspektverhältnis füllen kann.

25 (III) Verbessertes Lückenfüllvermögen bei der galvanischen Abscheidung

Die große Herausforderung bei der Damascene-Galvanisierung besteht darin, Durchkontaktierungen/Gräben ohne Hohlraum- oder Fugenbildung zu füllen. Figur 1 zeigt, wie die Entwicklung des galvanisch abgeschiedenen Kupfers verlaufen kann. Bei der konformalen Galvanisierung führt eine Abscheidung gleicher Dicke an jedem Punkt einer bestimmten Abmessung zur Bildung einer Fuge bzw. zur Bildung von Hohlräumen aufgrund von unterschiedlicher Abscheidungsgeschwindigkeit. Die subkonformale Galvanisierung führt selbst bei Strukturen mit gerade verlaufenden Wänden zur Bildung eines Hohlraums. Eine subkonformale Galvanisierung ergibt sich

aus der weitgehenden Verarmung an Kupfer(II)-Ionen in der Galvanisierungslösung innerhalb der Struktur, was zu beträchtlichen Konzentrationsüberspannungen führt, die bewirken, daß der Strom vorzugsweise zu den besser zugänglichen Stellen außerhalb der Struktur fließt. Zur Herstellung einer defektfreien Füllung ist eine steigende Abscheidungsgeschwindigkeit an den Seiten und am Boden der Struktur erwünscht. Bereits im Jahre 1990 wurde von IBM entdeckt, daß bestimmte Galvanisierungslösungen mit Additivzusätzen zu superkonformaler Formierung führen können, die letztendlich hohlraum- und fugenfreie Strukturen ergibt [Figur 1]. Dies wird von IBM als "Superfilling" bezeichnet.

Die Geschwindigkeit der galvanischen Abscheidung hängt in der Regel direkt von der Stromdichte ab. Wenn am oberen Teil einer Struktur (oder an den oberen scharfen Rändern) eine hohe Dichte und am Boden eine geringere Dichte vorliegt, so erhält man eine unterschiedliche Galvanisierungsgeschwindigkeit. Es kommt zur Hohlraumbildung, da die Galvanisierung an den oberen scharfen Rändern von Gräben schneller als am Boden erfolgt. Zur Verbesserung der Einheitlichkeit der Abscheidung und des Lückenfüllvermögens bei der galvanischen Abscheidung gibt es die physikalische und die chemische Methode.

Bei der physikalischen Methode verwendet man eine gepulste Galvanisierung (PP) oder periodische Puls-umkehr (PPR) mit sowohl positiven als auch negativen Pulsen (z.B. eine Wellenform zum Kathode/Anode-System). Die periodische gepulste Galvanisierung (PPR) könnte die Hohlraumbildung vermindern, da die Metallabscheidungsrate innerhalb eines Grabens annähernd derjenigen im oberen Teil entspricht. Es handelt sich dabei praktisch um eine Abscheidungs-Ätzungs-Sequenz. Dabei kann sich eine Abscheidungs-Ätzungs-Sequenz ergeben, die Kupfer in den Bereichen hoher Dichte schneller abträgt als in den Bereichen niedriger Dichte und das

geforderte Lückenfüllvermögen ergibt. Die gepulste Galvanisierung (PP) kann die effektive Dicke der Stofftransportgrenzschicht verringern und so zu höheren momentanen Galvanisierungsstromdichten sowie besserer Kupferverteilung führen. Die abnehmende Dicke der Grenzschicht könnte zu einer Verringerung der beträchtlichen Konzentrationsüberspannungen führen. Daher könnte das Füllvermögen bei einem hohen Aspektverhältnis der Durchkontaktierung/des Grabens verbessert werden.

Bei der chemischen Methode setzt man der Galvanisierungslösung organische Additive zu. Eine weitverbreitete Galvanisierungslösung besteht aus vielen Additivgruppen (z.B. Thioharnstoff, Acetylthioharnstoff, Naphthalinsulfonsäure). Als Glättmittel dienen jedoch Chemikalien mit Aminogruppen (z.B. Tribenzylamin). Die Abscheidung von duktilem Kupfer könnte durch ein Trägermittel gefördert werden, wohingegen Aufheller und Glättmittel uneinheitliche Substrate bei der galvanischen Abscheidung glätten. Für eine sehr gute galvanische Abscheidung in kleiner Dimension (bei sehr hohen Aspektverhältnissen für zukünftige ULSI-Metallisierung) muß man durch weitere Untersuchungen zu einem Verständnis der Additivreagentien gelangen. Die Ermittlung geeigneter Reagentien bei einer speziellen Arbeitsweise und eines geeigneten Konzentrationsverhältnisses entscheidet häufig über den Erfolg eines lückenfüllenden Galvanisierungsverfahrens.

Im Jahre 1995 verwendete die Firma Intel Corporation eine gepulste galvanische Abscheidungstechnik bei einem Damascene-Verfahren zur Produktion von niederohmigen Kupferleiterbahnen mit Aspektverhältnissen von 2,4:1 [Figuren 3a und 3b]. Dabei wurden mittels kollimierter PVD eine Tantalsperrschicht (mit einer Dicke von etwa 300 bis 600 Å) und eine Kupferkeimschicht abgeschieden. Die Nenndicke der Kupferkeimschicht betrug auf der Oberseite des Substrats 1100 Å, auf der Seitenwand

280 A und auf dem Boden des Grabens 650 A. Nach galvanischer Abscheidung von etwa 1,5 bis 2,5 μm Kupfer mit einer Geschwindigkeit von 500 bis 2000 A/Min. wurden die Proben durch chemisch-mechanisches Polieren
5 verarbeitet, wobei die Feldmetallisierung abgetragen wurde und in den Gräben und Durchkontaktierungen Kupfer zurückblieb. Der spezifische Widerstand von galvanisch abgeschiedenem Kupfer betrug weniger als 1,88 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$. Es stellte sich heraus, daß das Füllvermögen in hohem Maße
10 von der Einheitlichkeit des aufgesputterten Kupfers in der Gräben abhing. Wenn die Abdeckung aus aufgesputtertem Kupfer an der Oberseite des Grabens einen wesentlichen Verschluß zeigen würde, könnten sich nach der Galvanisierung große Hohlräume bilden. Bei einheit-
15 lichem Sputtern von Kupfer in den Gräben erhielte man jedoch bei der Galvanisierung eine gute Kupferfüllung. Darüber hinaus könnte eine unzureichende Steuerung der Wellenform unter den gleichen Sputter- und Galvanisierungsbedingungen zu starker Hohlraumbildung führen.

20
Im Jahre 1998 wurde von der Firma CuTek Research Inc. ein neues Abscheidungssystem entwickelt, das eine standardmäßige Cluster-Tool-Konfiguration mit vollautomatischer Eingabe des trockenen und sauberen Wafers und
25 Ausgabe des trockenen und sauberen Wafers aufweist. Die galvanische Abscheidung von Cu erfolgt auf einer Cu-Keimschicht mit einer Dicke von 30 bis 150 nm. Eine 30 nm dicke Sputterschicht aus Ta oder TaN dient als Sperr- bzw. Haftschrift. Unter Verwendung von gepulster
30 Galvanisierung (PP) und periodischer Pulsumkehr (PPR) mit geeigneten Additivreagentien konnte eine hervorragende Lückenfüllung mit dickerer Abscheidung in den Gräben als auf der Feldoberfläche erzielt werden. Dual-Damascene-Strukturen mit einer Strukturgröße von 0,4 μm
35 bei einem Aspektverhältnis von 5:1 und tiefreichende Kontaktstrukturen mit einer Strukturgröße von 0,25 μm bei einem Aspektverhältnis von 8:1 konnten vollkommen hohlraum- und fugenfrei vollständig gefüllt werden. Die in dem galvanisch abgeschiedenen Cu-Film enthaltene

Verunreinigung betrug weniger als 50 ppm. Als Hauptverunreinigungen wurden H, S, Cl und C gefunden. Am Waferrand wird eine höhere Konzentration dieser Elemente als in der Mitte gemessen. Dies ist
5 wahrscheinlich auf die starke Wasserstoffentwicklung und den stärkeren Einbau von organischem Additiv im Bereich hoher Stromdichte zurückzuführen.

Im Jahre 1998 demonstrierte die Firma UMC (United
10 Microelectronics Corporation) die Integration von Kupfer mit einer einfachen und kostengünstigen Dual-Damascene-Architektur. Das Metallfüllverfahren für Cu-Leiterbahnen umfaßt (1) die Abscheidung einer 400 Å dicken, IMP-Schicht (IMP = ionized metal plasma) aus Ta
15 oder TaN, die als Sperrschicht zur Verhinderung der Diffusion von Cu und als Haftvermittler zwischen Cu und der Oxid-IMD-Schicht dient, (2) eine PVD-Cu-Keimschicht und (3) die galvanische Abscheidung von Cu. Ein
Überschuß von Cu bezüglich Oxid wird durch chemisch-
20 mechanisches Polieren (CMP) abgetragen. Mit dem optimierten Metallabscheidungsverfahren kann man ein Loch mit hohem Aspektverhältnis (~5) und einer Strukturgröße von 0,28 µm ohne Fugenbildung füllen. [Figur 4]

25 (VI) Versuch

[A] Grundlagen

Zwei der Hauptkomponenten bei der galvanischen Ab-
30 scheidung sind die Zusammensetzung der Galvanisierungs-
lösung und das Stromanlegeverfahren. In Abschnitt (I) wurde diskutiert, wie das Stromanlegeverfahren und die Zusammensetzung der Galvanisierungs-
lösung zu wählen sind. Darüber hinaus sei hervorgehoben, daß die
35 Produktion von Kupfer durch Elektrolyse bei der Kupfer-
abscheidung und die Steuerung des Kathodenwachstums sehr wichtig sind. Das liegt daran, daß das Kathodenwachstum von vielen Faktoren beeinflusst wird: (a) der Qualität der Anode, (b) der Elektrolytzusammensetzung

und den Elektrolytverunreinigungen, (c) der Stromdichte, (d) dem Oberflächenzustand der Ausgangskathode, (e) der Geometrie von Anode und Kathode, (f) der Einheitlichkeit der Beabstandung (Bewegung) und dem Abstand zwischen den Elektroden sowie (g) der Temperatur oder Stromdichte.

Man kann die galvanische Abscheidung bei konstantem Strom, konstanter Spannung oder variablen Strom- oder Spannungswellenformen durchführen. In diesem Versuch läßt sich am einfachsten ein konstanter Strom unter genauer Steuerung der Masse des abgeschiedenen Metalls erreichen. Für die Galvanisierung bei konstanter Spannung mit variablen Wellenformen sind kompliziertere Anlagen und Steuerungen erforderlich. Die Temperatur der Galvanisierungslösung ist im Versuch konstant (bei RT). Daher kann der Einfluß der Temperatur auf die Abscheidungsgeschwindigkeit und die Filmqualität vernachlässigt werden.

20

[B] Substratherstellung und Versuchsdurchführung

Bei diesen Arbeiten wurden als Abscheidungssubstrate Wafer aus einkristallinem Silicium mit (001)-Orientierung vom p-Typ mit 15 bis 25 Ω -cm und einem Durchmesser von 6 Zoll verwendet. Die blanken Wafer wurden zunächst nach einem herkömmlichen Naßreinigungsverfahren gereinigt. Danach wurden die Wafer mit einer verdünnten HF-Lösung (1:50) behandelt und dann in eine Abscheidungskammer eingebracht. Mit herkömmlicher PVD wurden eine 50 nm dicke TiN-Schicht als Diffusions-sperrschicht und eine 50 nm dicke Cu-Schicht als Keimschicht abgeschieden. Zur Untersuchung der Fähigkeit zur galvanischen Abscheidung von Cu in kleinen Gräben und Durchkontaktierungen wurden strukturierte Wafer angefertigt. Nach standardmäßiger RCA-Reinigung wurden die Wafer einer thermischen Oxidation unterzogen. Dann wurde unter Verwendung einer photolithographischen Technik mit reaktivem Ionenätzen (RIE) eine eindeutige

Dimension von Gräben/Durchkontaktierungen definiert. Mit IMP-PVD wurden eine 40 nm dicke TaN-Schicht als Sperrschicht und eine 150 nm dicke Cu-Schicht als Keimschicht abgeschieden. Die Dimension von Graben/Durchkontaktierung wurde zwischen 0,3 und 0,8 μm definiert. Eine für die galvanische Abscheidung von Cu verwendete Galvanisierungslösung enthielt in der Regel $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, H_2SO_4 , Cl^- , Additive und Netzmittel. Die Zusammensetzungen der Galvanisierungslösung sind in Tabelle 2 aufgeführt. Additive wurden bei der galvanischen Abscheidung von Cu häufig zugesetzt, da sie als Aufheller, Härter, Kornverfeinerer und Glättmittel wirken. Die angelegte Stromdichte betrug 0,1 bis 4 A/dm^2 . Daneben wurde als Anode zur Bereitstellung einer ausreichenden Menge an Cu-Ionen ein Cu(P)-Material (99,95% Cu, 0,05% P) verwendet, das qualitativ gute Filme aus galvanisch abgeschiedenem Cu ergab.

[C] Anlagen für die galvanische Abscheidung

Das einfache System zur galvanischen Abscheidung wurde folgendermaßen beschrieben: [Figur 5]

- (a) Wafer: Wafer aus einkristallinem Silicium mit (001)-Orientierung vom p-Typ mit 15 bis 25 $\Omega\text{-cm}$ und einem Durchmesser von 6 Zoll
- (b) Stromzufuhr: GW1860
- (c) PP-Behälter: 20 cm x 19 cm x 20,5 cm
- (d) Walzkupfer (99,95% Cu, 0,05% P): 30 Stück
Hergestellt von der Firma Meltex Learonal Japan
- (e) Titananodenkorb: 20 cm x 19 cm x 2 cm

[D] Analysewerkzeuge

- (a) Feldemissions-Rasterelektronenmikroskopie (FESEM):
HITACHI S-4000

Die Morphologie und Stufenabdeckung wurden mit einem Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop (FESEM) untersucht.

5 (b) Schichtwiderstandsmessung

Der spezifische Widerstand von galvanisch abgeschiedenem Cu-Film wurde mit einem 4-Punkt-Meßfühler gemessen. Der Schichtwiderstand der Cu-Filme wurde mit einem
10 Standard-Meßfühler mit vier gleich weit beabstandeten Punkten bestimmt. Der Abstand zwischen Meßfühlern mit vier gleich weit beabstandeten Punkten betrug 1,016 mm. Dabei wurde durch die äußeren beiden Meßfühler Strom geleitet und die Spannung über die inneren beiden Meß-
15 fühler gemessen. Hierbei wurde ein Strom von 0,1 bis 0,5 mA angelegt.

(c) Röntgenpulverdiffraktometer (XRPD): MAC Science, MXP 18

20

Zur Untersuchung der Kristallorientierung von galvanisch abgeschiedenen Cu-Filmen diente ein Röntgenpulverdiffraktometer. Die Röntgenanalyse wurde auf einem Shimadzu-Diffraktometer mit CuK α -Strahlung (λ
25 = 1,542 Å) in herkömmlicher Reflexionsgeometrie und Szintillationszähler-Detektion durchgeführt.

(d) Auger-Elektronenspektroskop (AES): FISONs Microlab 310F

30

Die Stöchiometrie und die Einheitlichkeit entlang der Tiefenrichtung wurden mit einem Auger-Elektronenspektroskop bestimmt.

35 (e) Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS): Cameca IMS-4f

Die Kontaminationsanalyse wurde mittels SIMS (Sekundärionen-Massenspektrometrie) durchgeführt.

(VII) Ergebnisse und Diskussion

[A] Effekt von angelegtem Strom und Konzentration

5 In der vorliegenden Studie wird zunächst die Konzentration von Schwefelsäure verändert und die Konzentration von Kupfersulfat konstant gehalten. In Figur 6 ist die Konzentrationsänderung von Schwefelsäure gegen die
10 Dickenvariation aufgetragen. Bei Erhöhung der Schwefelsäurekonzentration ist keine offensichtliche Veränderung der Dicke festzustellen. In Figur 7 ist die Beziehung zwischen spezifischem Filmwiderstand und H_2SO_4 -Konzentration dargestellt. Der spezifische Widerstand bleibt bei steigender Konzentration konstant. In
15 den Figuren 8(a) und 8(b) zeigen SEM-Aufnahmen die Filmmorphologie in Gegenwart und Abwesenheit von H_2SO_4 . Es stellt sich heraus, daß die Einheitlichkeit und Rauheit des Kupferfilms bei Gegenwart von Schwefelsäure
20 glatter sind und den spezifischen Widerstand des Cu-Films herabsetzen. Es ist anzunehmen, daß die Schwefelsäure die Polarisation der Anode verhindert und die Leitfähigkeit des Elektrolyten und des Kathodenfilms verbessert, den abgeschiedenen Kupferfilm aber
25 nicht sehr stark beeinträchtigt.

Im Versuch werden die Konzentrationen von Schwefelsäure (197 g/l) und Kupfersulfat (90 g/l) konstant gehalten. Da die Leitfähigkeit von Lösungen größer und die
30 Polarisation von Anode und Kathode gering ist, ist die für die Cu-Abscheidung erforderliche Spannung gering. Eine Änderung der Schwefelsäurekonzentration hat einen größeren Einfluß auf die Leitfähigkeit der Lösung und die Polarisation von Anode und Kathode als Veränderungen der Kupfersulfatkonzentration. Figur 9 zeigt die
35 Beziehung zwischen Änderung des angelegten Stroms und Cu-Abscheidungsgeschwindigkeit. Es stellt sich heraus, daß die Abscheidungsgeschwindigkeit mit steigendem angelegtem Strom zunimmt. Die Abscheidungsgeschwindigkeit

erreicht bei Erhöhung des angelegten Stroms auf 3,2 A/dm² ein Maximum. Aus Figur 10 sind die Änderungen des spezifischen Widerstands bei unterschiedlichem angelegtem Strom ersichtlich. Bei einem angelegten Strom von 3,2 A/dm² wird der spezifische Widerstand sehr groß. Die Figuren 11(a) und 11(b) zeigen die Filmmorphologie von bei verschiedenen Stromdichten (1 bis 4 A/dm²) ohne Additivzusatz galvanisch auf Keimschicht/TiN/Si abgeschiedenem Cu. Bei hoher Stromdichte ist der Cu-Film grobkörnig. Der spezifische Widerstand wird beim Anlegen eines großen Stroms ungewöhnlich hoch (~10 µm-cm). Der beobachtete große spezifische Widerstand des Cu-Films könnte der Bildung einer rauhen Oberfläche zuzuschreiben sein, die bei großen Strömen zu nicht-konformen Filmen führt. Die bei großem Strom gebildete rauhe Oberfläche könnte durch die folgenden Postulate erklärt werden. Es wurde angenommen, daß die Geschwindigkeit der galvanischen Abscheidung von Cu von der Diffusion von Cu-Ionen auf die Substratoberfläche abhängt. Bei großem angelegtem Strom wirkte auf die meisten der Cu-Ionen ein hohes elektrisches Feld ein; daher war die Diffusion von Cu-Ionen aus der Lösung auf die Substratoberfläche sehr schnell. Dadurch verarmte die Diffusionsschicht sehr rasch an Cu-Ionen; Cu-Ionen konnten nicht sofort aus der Galvanisierungslösung in die Diffusionsschicht nachgeliefert werden. Die galvanische Abscheidung von Cu war durch Diffusion von Cu-Ionen begrenzt. Dies wurde als Diffusionskontrolle bezeichnet. Da die auf die Substratoberfläche diffundierten Cu-Ionen nicht nachgeliefert wurden, erfolgte auf der Oberfläche keine weitere Keimbildung. Vielmehr konnte auf der Oberfläche aufgrund der Wirkung des großen elektrischen Felds eine Cu-Aggregation ablaufen. Die gebildete rauhe Oberfläche wurde der Cu-Agglomeration zugeschrieben. Figur 12 zeigt das mittels Röntgenbeugung bestimmte relative Intensitätsverhältnis Cu(111)/Cu(002) bei verschiedener angelegter Stromdichte. Gemäß Röntgenbeugung wurde bei größerer angelegter Stromdichte immer eine starke (111)-Orientie-

rung festgestellt. Die Entwicklung der Wachstumsorientierung des Kupferfilms konnte durch eine Betrachtung der Oberflächenenergie und Formänderungsenergie bei unterschiedlicher Kristallorientierung erklärt werden. In der Anfangsphase ergab sich eine Orientierung in der Cu(002)-Ebene, da diese Ebene die niedrigste Oberflächenenergie aufwies. Bei Erhöhung des angelegten elektrischen Stroms wird die Formänderungsenergie zu einem dominierenden Faktor bei der Bestimmung des Kornwachstums. Bei großem angelegtem elektrischem Strom nahm die Peakintensität von Cu(111) aufgrund der hohen Formänderungsenergie in der Cu(111)-Orientierung zu. Außerdem war eine Cu(111)-Orientierung auch bevorzugt, da sie eine bessere Elektromigrationsbeständigkeit aufweist. Im Widerspruch dazu könnte bei großer Stromdichte gebildetes Cu(111) die Oberfläche rauher machen, wie es in Figur 16(b) gezeigt ist. Zur Verbesserung der Füllung bei der galvanischen Abscheidung von Cu wurden der Galvanisierungslösung einige Additive zugesetzt. Außerdem wurde auch ein Cu-Film mit großem spezifischem Widerstand bei großem Strom mittels SIMS analysiert und mit dem bei geringem Strom verglichen (siehe Figuren 13 a und b). Die Sauerstoffkonzentration im Cu-Film mit großem spezifischem Widerstand ist höher, da er eine raue Oberfläche mit Nichtkonformität des Films bei großem Strom aufweist.

[B] Effekt von herkömmlichen Additivreagentien

Zum Verständnis des Lückenfüllvermögens bei der galvanischen Verarbeitung. Dann wurde die zur Prüfung des Lückenfüllvermögens verwendete Abmessung von Durchkontaktierung/Graben zwischen 0,3 und 0,8 μm definiert. Figur 14 zeigt die Aufnahmen strukturierter Wafer vor der galvanischen Abscheidung. Die Cu-Keimschicht auf dem Boden und auf den Seitenwänden ist dünner als auf der Oberseite.

Als Additivreagens für die galvanische Abscheidung wurde HCl verwendet. Die Zugabe von HCl ergibt hinsichtlich des spezifischen Widerstands des Films und der Filmmorphologie des abgedeckten Wafers keinen
5 nennenswerten Unterschied [Figur 15]. Wie strukturierte Wafer zeigen [siehe Figuren 16 (a) und (b)], ist die Einheitlichkeit an der Oberseite des Grabens bei Zugabe von HCl zur Lösung glatter. Aus Figur 17 ging hervor, daß sich ohne Zugabe von Additivreagens zur Lösung
10 Hohlräume bilden.

Der Lösung werden verschiedene organische und anorganische Additivreagentien zur Unterstützung der galvanischen Abscheidung von Cu zugesetzt. Ein gängiges
15 Additiv, das der Galvanisierungslösung in der Regel zugesetzt wird, ist Thioharnstoff. Wie in Figur 18 dargestellt ist, ändert sich der spezifische Widerstand von galvanisch abgeschiedenen Cu-Filmen bei einer Thioharnstoffkonzentration unter 0,054 g/l nur wenig.
20 Bei über 0,054 g/l Thioharnstoff wird dagegen ein hoher spezifischer Widerstand beobachtet. Figur 19 zeigt die SEM-Aufnahme von Cu(111) bei 0,03 g/l Thioharnstoffzusatz. Der angelegte Strom beträgt 2,4 A/dm². Wie aus der SEM-Aufnahme hervorgeht, könnte die
25 Zugabe von Additiven die (111)-Bildung bei geringer Stromdichte unterstützen, da das Additiv in die Abscheidung eingebaut werden könnte, um eine bestimmte Wachstumsorientierung zu liefern. Figur 20 zeigt die SEM-Aufnahme von galvanisch abgeschiedenem Cu-Film bei
30 0,054 g/l Thioharnstoffzusatz. Der angelegte Strom wird immer noch bei 2,4 A/dm² gehalten. Wie aus Figur 20 hervorgeht, nimmt die Dendritenbildung bei der galvanischen Abscheidung von Cu mit steigender Thioharnstoffkonzentration zu. Dieser Dendrit hat eine
35 ähnliche geometrische Struktur wie diffusionskontrollierte Cluster. Thioharnstoff könnte sich außerdem zu schädlichem Produkt (NH₄SCN) zersetzen, das zur Versprödung von galvanisch abgeschiedenen Cu-Filmen führt. Figur 21 zeigt die Änderung des

spezifischen Widerstands des Cu-Films mit der Abscheidungszeit. Der spezifische Widerstand ist bei großblöckig abgeschiedenem Kupferfilm geringer. Daher vermindert sich die Korngrenze des Kupferfilms, was die
5 Oberfläche glatter als die des anfänglichen dünnen Films macht. Der spezifische Widerstand des Cu-Films ist bei Zusatz von Thioharnstoff höher. Wie sich aus den SIMS-Ergebnissen [Figur 22(a)(b)(c)] ergibt, nimmt die Konzentration des Elements S mit steigender
10 Thioharnstoffkonzentration zu. Es wird vermutet, daß an der Oberfläche der Kathode adsorbierter Thioharnstoff den Anstieg des spezifischen Widerstands von Cu verursachen könnte. Außerdem bilden sich bei Verwendung von Thioharnstoff als Additivreagens Hohlräume.

15 Bei der galvanischen Abscheidung von Cu ist PEG (Polyethylenglykol) als Trägermittel weit verbreitet. In der vorliegenden Studie wird PEG mit unterschiedlichem Molekulargewicht (200~10.000) verwendet und dem
20 Elektrolyt mit HCl und einer geringen Menge Thioharnstoff (0,0036 g/l) zugesetzt, da eine kleine Menge Thioharnstoff die (111)-Ebenen-Bildung unterstützen könnte. Dabei stellte sich heraus, daß ein höheres Molekulargewicht (MG>200) zu einem größeren
25 spezifischen Widerstand des Kupferfilms führte. Gemäß Figur 23 nimmt der Widerstand des Kupferfilms mit steigendem PEG-Molekulargewicht über die Abscheidungszeit zu. Es wird vermutet, daß die längere Kettenlänge mit Thioharnstoff an der Substratoberfläche absorbiert wird. Wie aus den SEM-Aufnahmen gemäß Figur
30 24(a)(b) hervorgeht, ändert sich bei zunehmendem PEG-Molekulargewicht die Filmmorphologie nicht viel, aber die (111)-Ebene nimmt ab [Figur 25]. Laut SIMS-Analyse [Figur 26(a)(b)] handelt es sich bei den
35 Hauptkomponenten des Cu-Films nach wie vor um Cu, O, C, S und Ti. Die Menge des Elements S nimmt mit steigendem PEG-Molekulargewicht zu. Diese Beobachtung wird durch die weiter oben diskutierte Vermutung belegt.

Wie aus den hier erhaltenen Ergebnissen hervorgeht, ist die Verwendung von viel Thioharnstoff und PEG mit größerem Molekulargewicht ($MG > 200$) als Additive bei der galvanischen Abscheidung von Cu für zukünftige Cu-Leiterbahnen wegen des großen spezifischen Widerstands des Kupferfilms und des schlechten Lückenfüllvermögens nicht möglich. Zur Implementierung der galvanischen Abscheidung von Cu für die ULSI-Verarbeitung muß ein geeignetes Additiv entwickelt werden. In der vorliegenden Studie werden neue herkömmliche Melasse-Additivreagentien versucht, die den gleichen Effekt auf den spezifischen Widerstand des Kupferfilms zeigen.

Ein gängiges herkömmliches Additivreagens für die galvanische Abscheidung von Cu ist auch Glucose. Im vorliegenden Versuch wurde festgestellt, daß der spezifische Widerstand und die Orientierung des galvanisch abgeschiedenen Kupferfilms bei unterschiedlichen Mengen an Glucose keiner wesentlichen Änderung unterliegen. Das Füllvermögen in Durchkontaktierung und Graben ist jedoch schlecht. Zwar bildet sich an allen Punkten einer Struktur die gleiche Dicke aus, jedoch erscheint im Graben immer noch ein Hohlraum.

25 [C] Effekt neuer Additivreagentien

Es gibt bereits Untersuchungen über die Wechselwirkung von Sulfamaten mit einer Reihe von Metallen. Die Sulfamate zeigen nur eine geringe Neigung zur Bildung von Komplexionen oder zur Beeinträchtigung der Abscheidung durch Adsorptions- oder Verbrückungseffekte. Sulfamate können als Lückenfüllungspromotoren bei der galvanischen Abscheidung von Cu eingesetzt werden, da sie die für die Cu-Abscheidung effiziente Strommenge vermindern könnten. Da Hydroxylaminsulfat $(NH_2OH)_2 \cdot H_2SO_4$ eine ähnliche funktionelle Gruppe wie Sulfamat aufweist, wird postuliert, daß es als guter Lückenfüllungspromotor wirken könnte. Im vorliegenden Versuch wird die galvanische Abscheidung von Cu unter

Zusatz von Hydroxylaminsulfat untersucht, um festzustellen, ob Hydroxylaminsulfat als Lückenfüllungspromotor wirken könnte. Der Versuch wird mit Substraten mit einer Durchkontaktierungs-/Grabenbreite von 0,3 bis 0,8 μm durchgeführt. Da die Dicke der Basisschicht (Keimschicht und Diffusionsbarriere) auf dem Boden und den Seitenwänden 60 nm und auf der Oberseite 120 nm beträgt, könnte in dem 0,35 μm breiten Graben eine Breite von weniger als 0,25 μm galvanisch abgeschieden werden. Wie Figur 27 zeigt, bilden sich ohne Zusatz von Additiven zur Lösung Hohlräume. Die Grabenabmessung wird in Figur 31 zu 0,4 μm bestimmt. Da die Cu-Reduktion bevorzugt im Bereich großen Stroms (an der Oberseite des Grabens) auftritt, bilden sich leicht Hohlräume. Bei Zusatz des Additivs $(\text{NH}_2\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ zur Galvanisierungslösung bilden sich keine Hohlräume, wie in Figur 28 dargestellt ist. Die Grabenabmessung wird zu 0,3 μm bestimmt. Ein vollständiges Bild der SEM-Aufnahme von galvanisch auf 0,3-0,8- μm -Durchkontaktierung/Graben abgeschiedenem Kupfer in geringer Vergrößerung ist in Figur 29 dargestellt. Gemäß obigen Ergebnissen zeigt sich, daß Cu bei Verwendung von Hydroxylaminsulfat als Lückenfüllungspromotor in feinen Gräben oder kleinen Durchkontaktierungen abgeschieden werden kann. Außerdem ändert sich der spezifische Widerstand des Cu-Films nicht wesentlich [siehe Figur 30]. Die gemessene O-Konzentration im Cu-Film war sehr gering [Figur 31]. Daher ist die Oxidation von Cu oder Keimschicht vernachlässigbar. Gemäß SIMS-Analyse ist die Konzentration an Verunreinigung (Element S) im Kupferfilm sehr gering [Figur 32]. Eine weitere Untersuchung dieser neuen Additivs ist noch im Gange.

Da Hydroxylaminsulfat $(\text{NH}_2\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ sowohl Amino- als auch Sulfatgruppen als funktionelle Gruppen aufweist, wird es als Lückenfüllungspromotor zur Unterstützung der galvanischen Abscheidung von Cu vorgeschlagen. Für die galvanische Abscheidung von Cu kommt auch ein

anderes Additivreagens, nämlich Hydroxylaminhydrochlorid $(\text{NH}_2\text{OH}) \cdot \text{HCl}$ in Betracht, da es eine ähnliche funktionelle Aminogruppe in Verbindung mit Chlorid aufweist. Im vorliegenden Versuch wurden unterschiedliche
5 Mengen an Hydroxylaminhydrochlorid $(\text{NH}_2\text{OH}) \cdot \text{HCl}$ als Lückenfüllungspromotor verwendet. Das Füllvermögen ist nicht wirklich gut. Einige Gräben können vollständig mit Cu gefüllt werden, andere aber nicht. Der geringere spezifische Widerstand des Kupferfilms konnte jedoch
10 bei Verwendung geringer Mengen von Hydroxylaminhydrochlorid im Elektrolyten im Vergleich zum Kupferfilm ohne Elektrolytzusatz auf $1,9 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ vermindert werden [Figur 30].

15 Andere organische Additive mit ungesättigten π -Bindungen wie Tribenzylamin, Benzotriazol und Naphthalinsulfonsäure könnten zur Verwendung als Additive bei der galvanischen Abscheidung von Cu ebenfalls in Betracht gezogen werden. Da sie ungesättigte π -Bindungen auf-
20 weisen, könnten die π -Elektronen mit Kupfer-Oberflächenatomen wechselwirken und die Eigenschaften von Ablagerungen wesentlich beeinflussen. Hier müssen die Effekte auf Helligkeit, Glättung und Stabilität noch weiter untersucht werden. In der vorliegenden Studie
25 werden Tribenzylamin und Benzotriazol als Glättmittel ausprobiert. Diese Glättmittel sind jedoch in Schwefelsäurelösung ziemlich schwer löslich, so daß der Versuch nicht durchführbar ist.

30 (VIII) Schlußfolgerungen

Bei größerem angelegtem Strom wurde ein starker Cu(111)-Peak beobachtet. Die Entwicklung der Wachstumsorientierung des Kupferfilms konnte durch eine Betrachtung der Oberflächenenergie und Formänderungsenergie
35 bei unterschiedlicher Kristallorientierung erklärt werden. In der Anfangsphase ergab sich eine Orientierung in der Cu(002)-Ebene, da diese Ebene die niedrigste Oberflächenenergie aufwies. Bei Erhöhung des an-

- gelegten elektrischen Stroms wird die Formänderungs-
 energie zu einem dominierenden Faktor bei der
 Bestimmung des Kornwachstums. Bei steigendem angelegtem
 elektrischem Strom erschien ein großer Cu(111)-Peak.
- 5 Außerdem spielten Additive eine wichtige Rolle bei der
 Steuerung der Orientierung der galvanisch
 abgeschiedenen Cu-Filme bei niedriger Stromdichte. Bei
 der galvanischen Abscheidung von Cu in einem 0,3 μm
 breiten Graben in Gegenwart des Additivs $(\text{NH}_2\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$
- 10 wurde keine Hohlraumbildung beobachtet. Die gemessene
 O-Konzentration in der Probe war recht niedrig. Daher
 ist die Oxidation von Cu oder Keimschicht
 vernachlässigbar. Zusammenfassend ist festzustellen,
 daß die Sulfamatgruppe eine geringe Neigung zur Bildung
- 15 von Komplexionen zeigte und daher Cu(I)-Ionen
 stabilisieren und die Stromeffizienz für die
 galvanische Abscheidung vermindern konnte. Da
 Hydroxylaminsulfat $(\text{NH}_2\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ sowohl Amino- als auch
 Sulfatgruppen als funktionelle Gruppen aufweist, die
- 20 Sulfamat ähnlich sind, wurde postuliert, daß Hydroxyl-
 aminsulfat als Lückenfüllungspromotor zur Unterstützung
 der galvanischen Abscheidung von Cu verwendet werden
 könnte.
- 25 Tabelle 1. Chemische Zusammensetzung der Cu-Galvanisie-
 rungslösung

Zusammensetzung	Konzentration
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	60-150 g/l
H_2SO_4	80-150 g/l
Cl-Ionen	50-150 ppm
PEG	~100 ppm
Zusatzreagentien	Gering

Tabellenüberschriften

Tabelle 1. Chemische Zusammensetzung der Cu-Galvanisierungslösung

5

Figurenunterschriften

- Figur 1. Typisches Abscheidungsprofil bei der Galvanisierung.
- 10 Figur 2. Der schematische Querschnitt zeigt die Mikrorauheit an der Kathode. Die Glättung akkumuliert sich am Peak (P), da die Diffusion in geringem Abstand von der Diffusionsgrenzschicht verhältnismäßig schnell verläuft. Die
- 15 Diffusion im Tal (V) ist zu langsam, um mit dem Glättmittelverbrauch Schritt zu halten. Infolgedessen wird die Metallabscheidung am Peak, aber nicht in den Tälern, inhibiert, und das Füllen in den Tälern ergibt eine
- 20 glattere Oberfläche.
- Figur 3. (a) In einem 0,4-Mikron-Graben mit einem Aspektverhältnis von 2,1:1 galvanisch abgeschiedenes Kupfer
- Figur 3. (b) In einem 0,35-Mikron-Graben mit einem
- 25 Aspektverhältnis von 2,4:1 galvanisch abgeschiedenes Kupfer
- Figur 4. Mit dem optimierten Abscheidungsverfahren kann man ein ein hohes Aspektverhältnis (~5) aufweisendes Strukturloch einer 0,28- μm -
- 30 Durchkontaktierung ohne offensichtliche Fugenbildung füllen.
- Figur 5. Schematische Darstellung des Systems zur galvanischen Abscheidung von Cu.
- Figur 6. Abhängigkeit der Dicke von der Änderung der
- 35 H_2SO_4 -Konzentration.
($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: 90 g/l, Stromdichte: 2,4 A/dm², Zeit: 2 Min.)
- Figur 7. Änderung des spezifischen Widerstands von Cu-Filmen als Funktion der H_2SO_4 -Konzentration.

($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: 90 g/l, Stromdichte: 2,4 A/dm², Zeit: 2 Min.)

- Figur 8. SEM-Aufnahmen der Kupferfilmmorphologie in Gegenwart und Abwesenheit von H_2SO_4 . (a) nur $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (90 g/l) (b) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (90 g/l) und H_2SO_4 (20 ml/l).
- Figur 9. Abhängigkeit der Filmabscheidungsgeschwindigkeit von der Änderung der Stromdichte.
($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: 90 g/l, H_2SO_4 : 197 g/l, Zeit: 2 Min.)
- Figur 10. Änderung des spezifischen Filmwiderstands als Funktion der Änderung des angelegten Stroms.
($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: 90 g/l, H_2SO_4 : 197 g/l, Zeit: 2 Min.)
- Figur 11. Cu-Filmmorphologie bei unterschiedlichem angelegtem Strom.
- Figur 12. XRD-Messung bei verschiedenem angelegtem Strom.
($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: 90 g/l, H_2SO_4 : 197 g/l, Zeit: 2 Min.)
- Figur 13.(a) Die SIMS-Ergebnisse zeigen die Sauerstoffkonzentration in galvanisch abgeschiedenem Cu-Film bei niedriger angelegter Stromdichte von 1,2 A/dm².
- Figur 13.(b) Die SIMS-Ergebnisse zeigen die Sauerstoffkonzentration in galvanisch abgeschiedenem Cu-Film bei großer angelegter Stromdichte von 3,2 A/dm².
- Figur 22.(c) SIMS-Analyse an Cu-Film mit Zusatz von 0,018 g/l Thioharnstoff.
- Figur 23. Der spezifische Widerstand von Cu-Filmen ändert sich mit verschiedenem PEG-Molekulargewicht bei verschiedener Abscheidungszeit.
($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: 90 g/l, H_2SO_4 : 197 g/l, HCl: 70 ppm, Stromdichte: 1,2 A/dm²)
- Figur 24. Analyse der Filmmorphologie bei verschiedener Thioharnstoff-Zusatzmenge (a) Zusatz von PEG1000 (b) Zusatz von PEG10.000

- Figur 25. XRD-Messung bei unterschiedlichem PEG-Molekulargewicht.
- Figur 26.(a) SIMS-Analyse an Cu-Film bei Zusatz von Thioharnstoff und PEG200.
- 5 Figur 26.(b) SIMS-Analyse an Cu-Film bei Zusatz von Thioharnstoff und PEG4000.
- Figur 27. SEM-Aufnahme des ohne Additivreagentienzusatz galvanisch abgeschiedenen Cu-Films. Die Grabenabmessung beträgt 0,25 μm .
- 10 Figur 28. SEM-Aufnahme des unter Zusatz von 0,06 g/l $(\text{NH}_2\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ galvanisch abgeschiedenen Cu-Films. Die Grabenabmessung beträgt 0,25 μm .
- Figur 29.(a) und (b) SEM-Aufnahme von galvanischer Cu-Abscheidung auf 0,3-0,8- μm -Durchkontaktierung/Graben mit geringer Vergrößerung.
- 15 Figur 30. Änderung des spezifischen Widerstands bei verschiedener Additivreagens-Menge bei verschiedener Abscheidungszeit.
- Figur 31. AES-Analyse des Cu-Films bei Zusatz von 0,06 g/l $(\text{NH}_2\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$.
- 20 Figur 32. SIMS-Analyse des Cu-Films bei Zusatz von 0,06 g/l $(\text{NH}_2\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$.

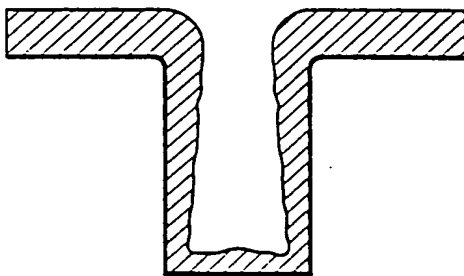
PATENTANSPRÜCHE

1. Galvanisierungslösung für Kupfer, enthaltend
5 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, H_2SO_4 , HCl , Polyethylenglykol (Molekulargewicht >200), Hydroxylaminsulfat, Hydroxylaminchlorid und gegebenenfalls weitere Additive.
2. Lösung nach Anspruch 1, enthaltend Cl -Ionen in
10 einem Bereich von 50 bis 150 ppm und Hydroxylaminsulfat in einem Bereich von 0,01 bis 5 g/l.
3. Lösung nach Anspruch 1, enthaltend Cl -Ionen in
einem Bereich von 55 bis 125 ppm.

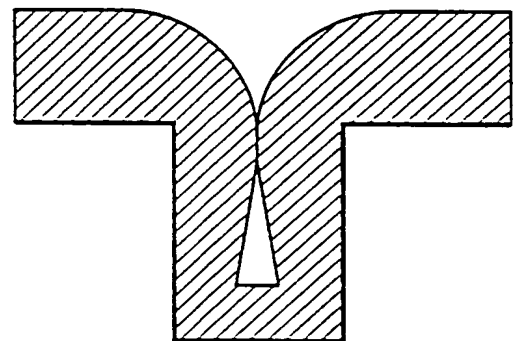
Fig. 1

Frühstufen der Galvanisierung

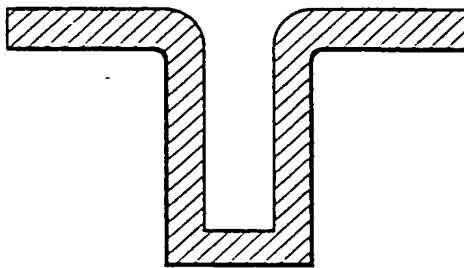
Spätstufen der Galvanisierung



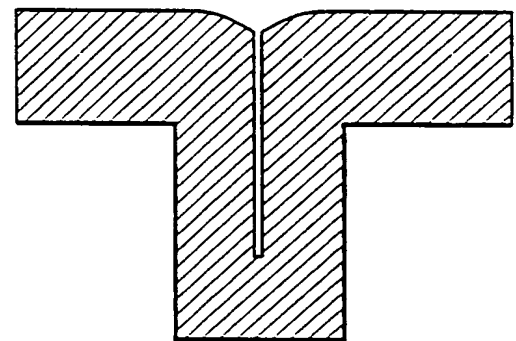
antikonformal



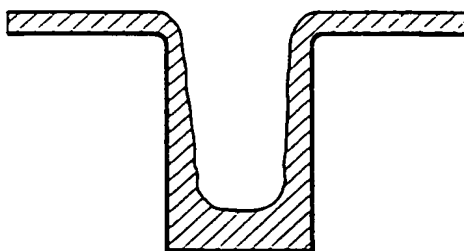
Hohlraum



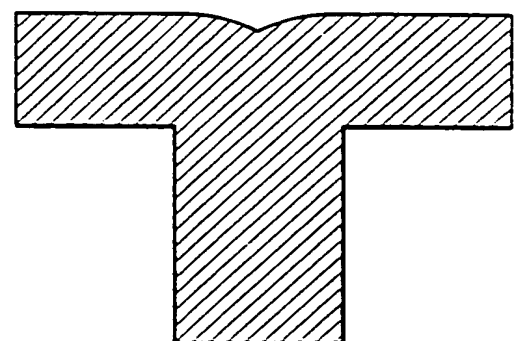
konformal



Fuge



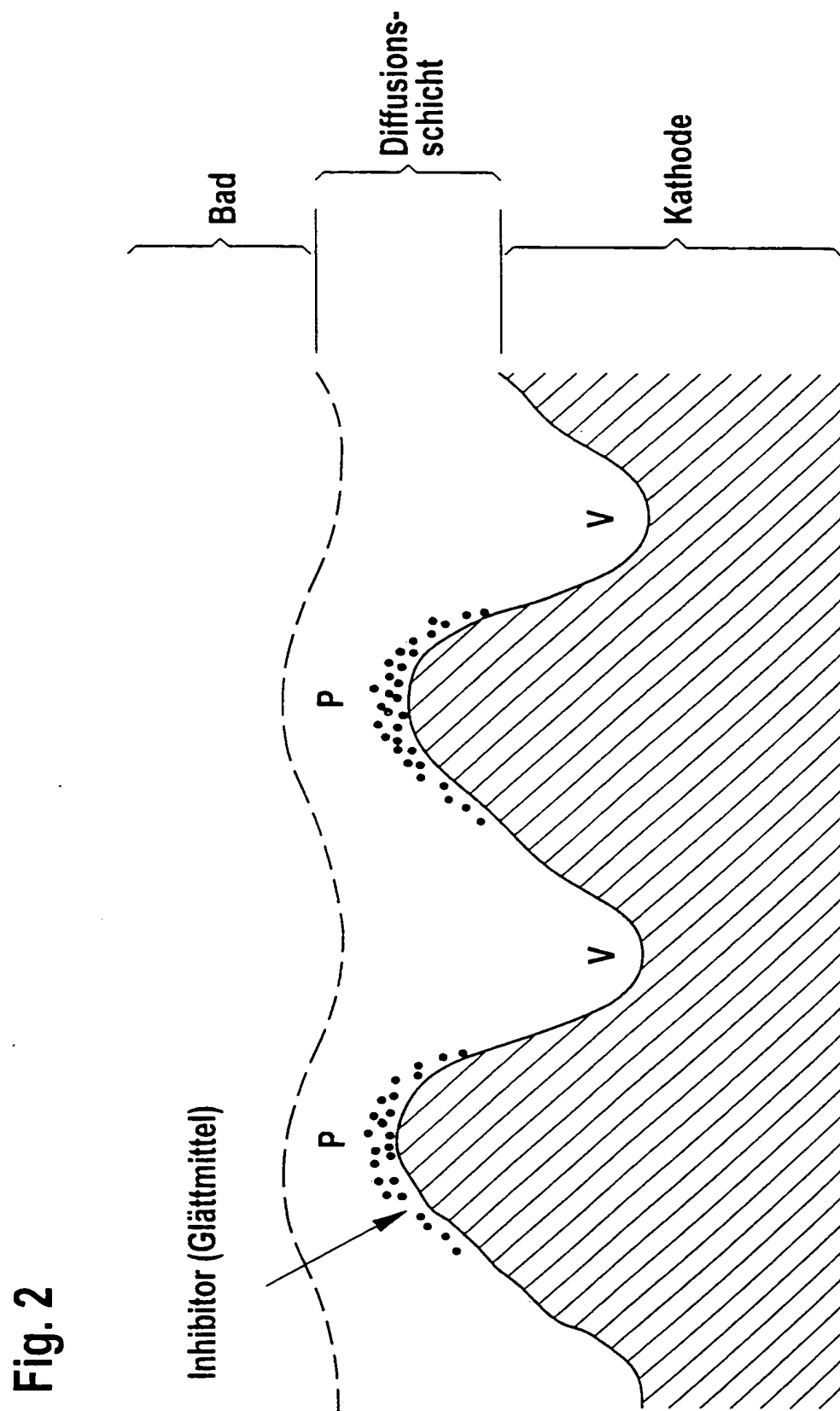
"Superfilling"



defektfrei

THIS PAGE BLANK (USPTO)

2 / 32



THIS PAGE BLANK (USPTO)

Fig. 3a

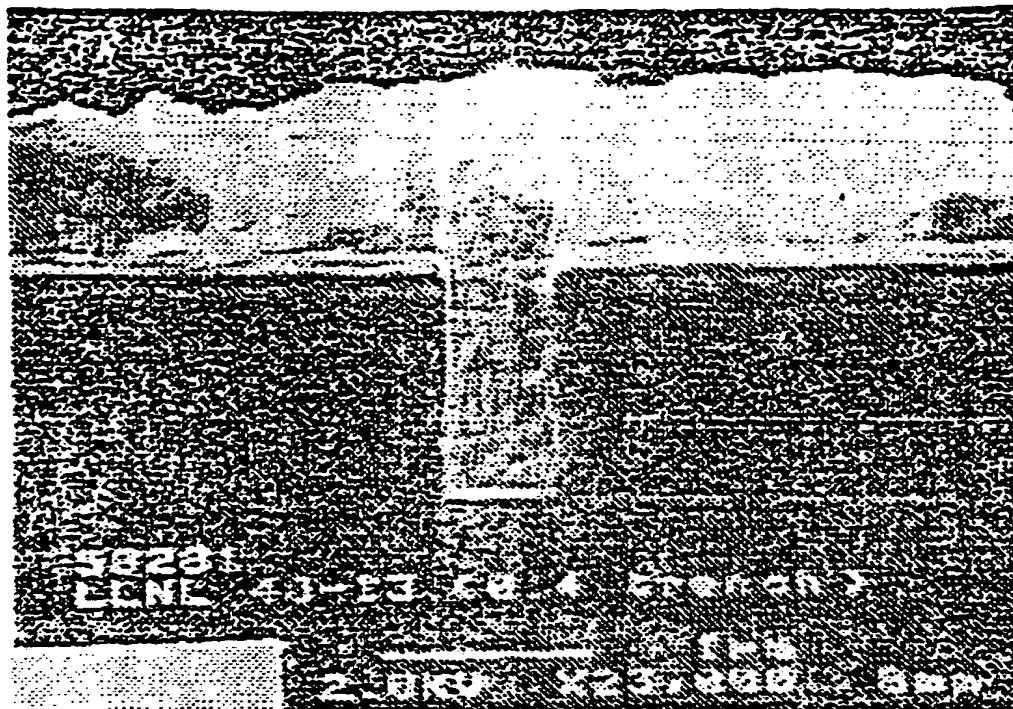


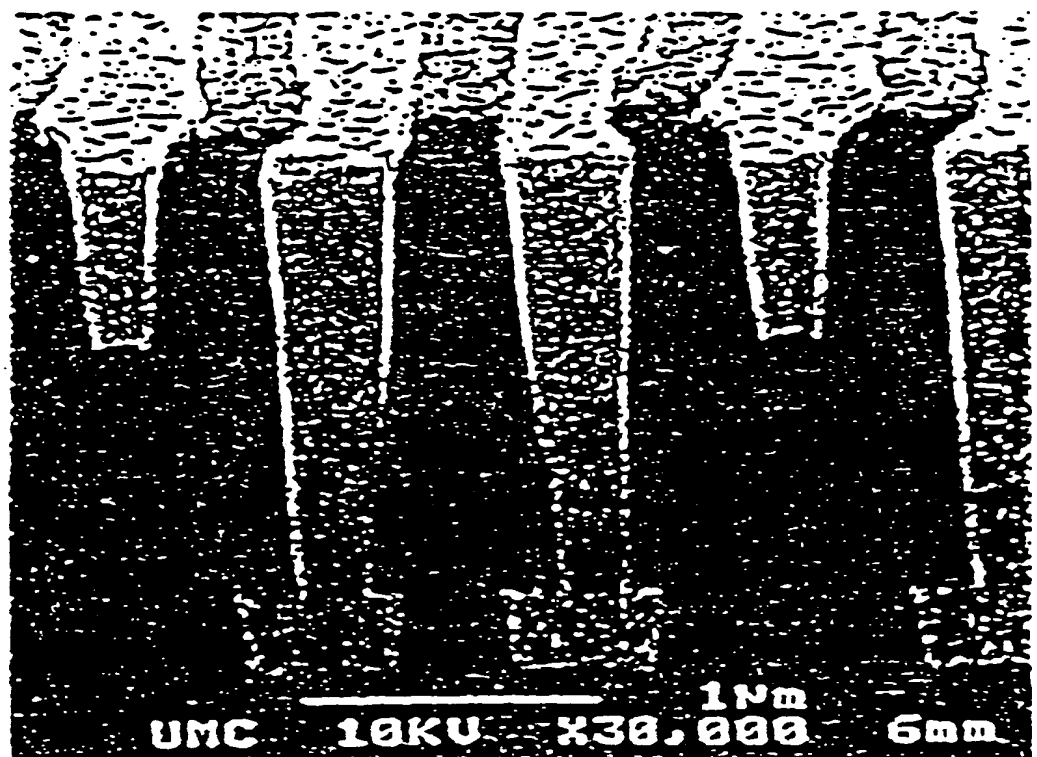
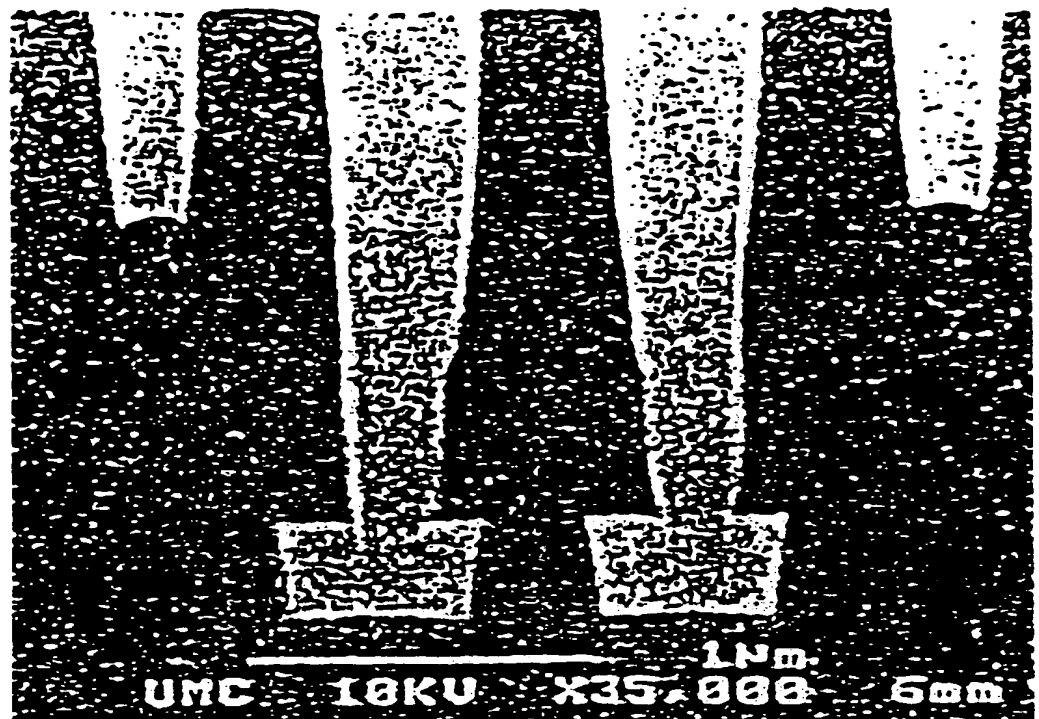
Fig. 3b



THIS PAGE BLANK (USPTO)

4 / 32

Fig. 4



THIS PAGE BLANK (USPTO)

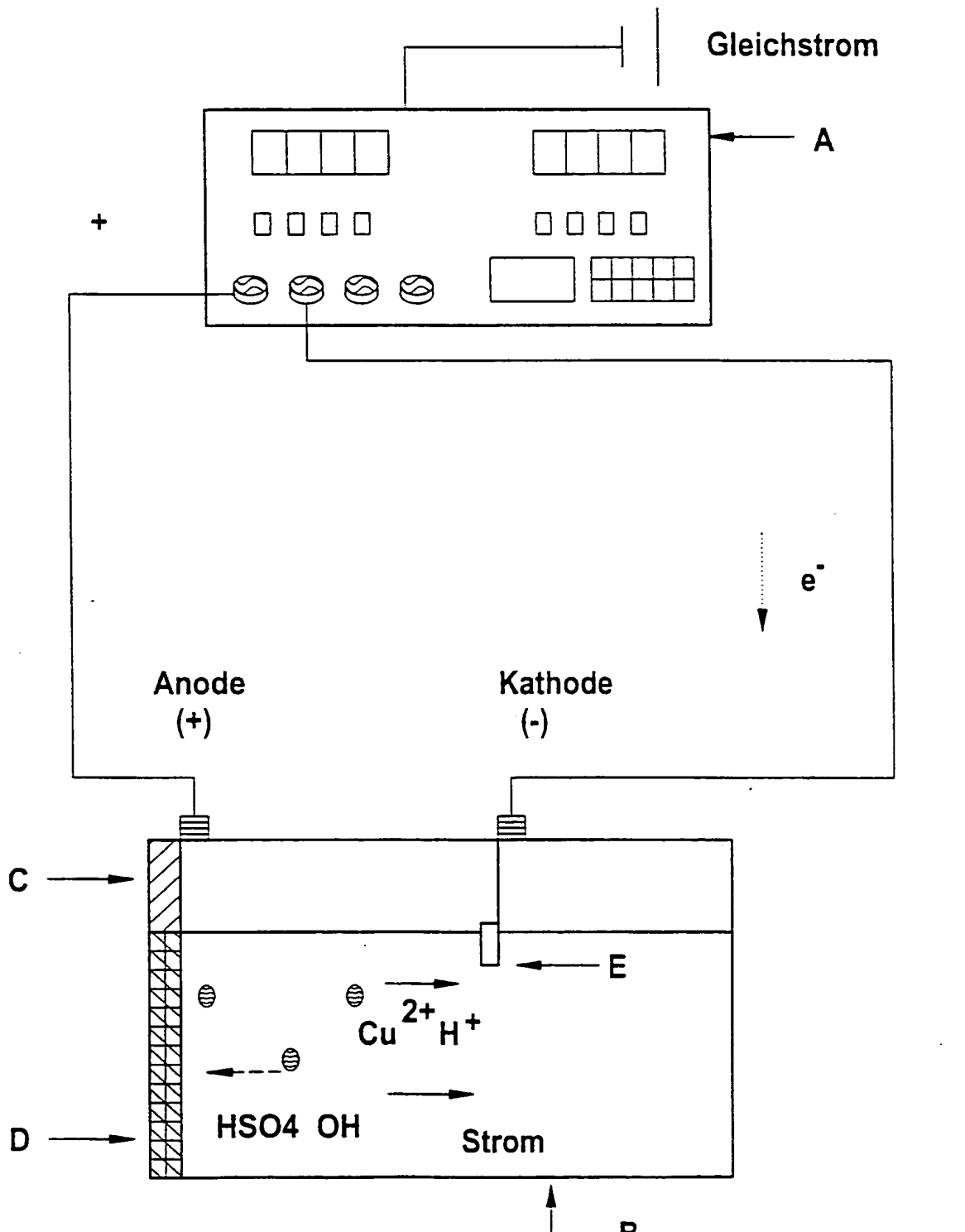
5 / 32

Fig. 5

A: Eingespeister Strom
D: Walzkupfer

B: PP-Behälter
E: Wafer

C: Ti-Anodenkorb



THIS PAGE BLANK (USPTO)

6 / 32

Fig. 6

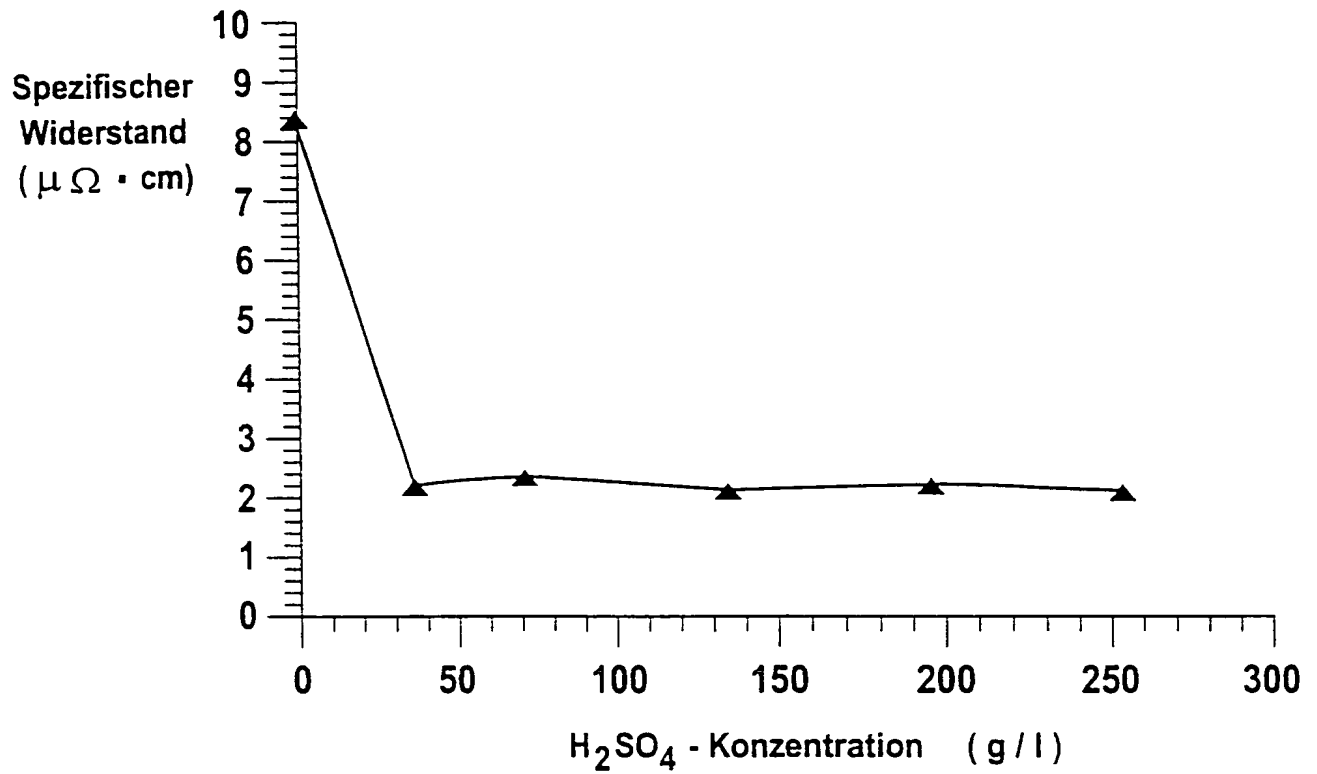
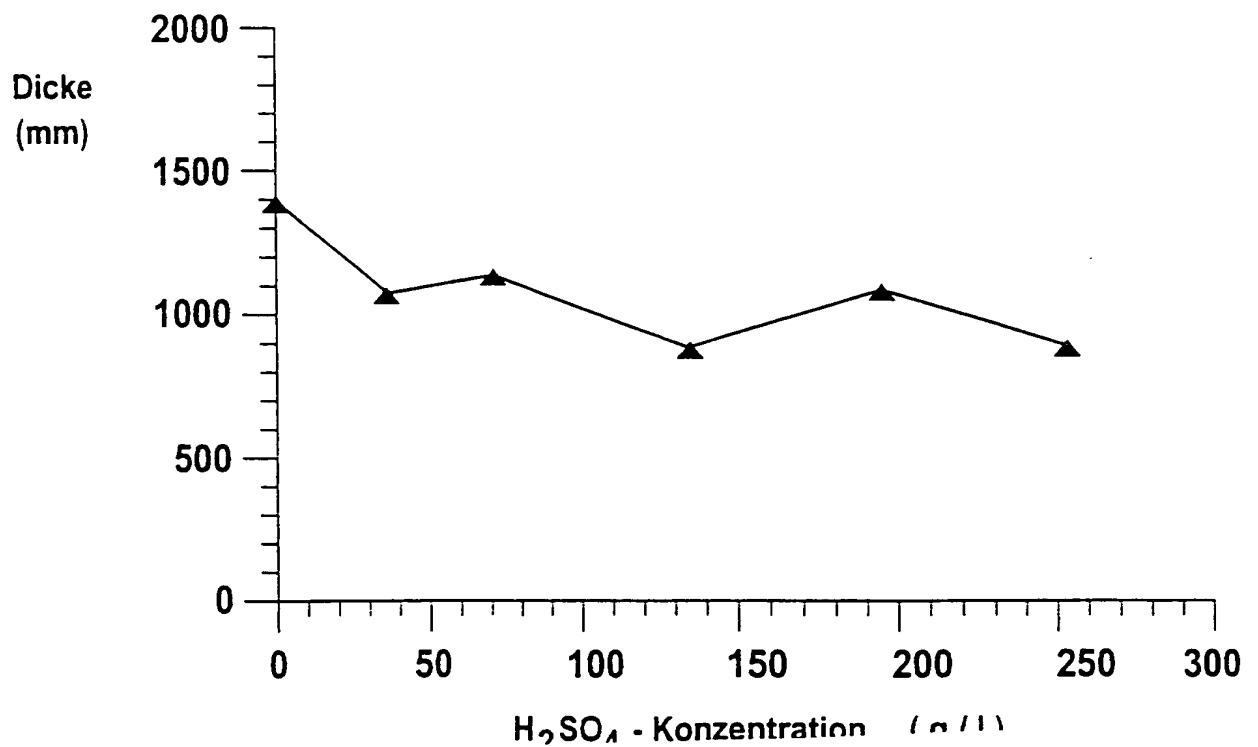


Fig. 7



THIS PAGE BLANK (USPTO)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

8 / 32

Fig. 9

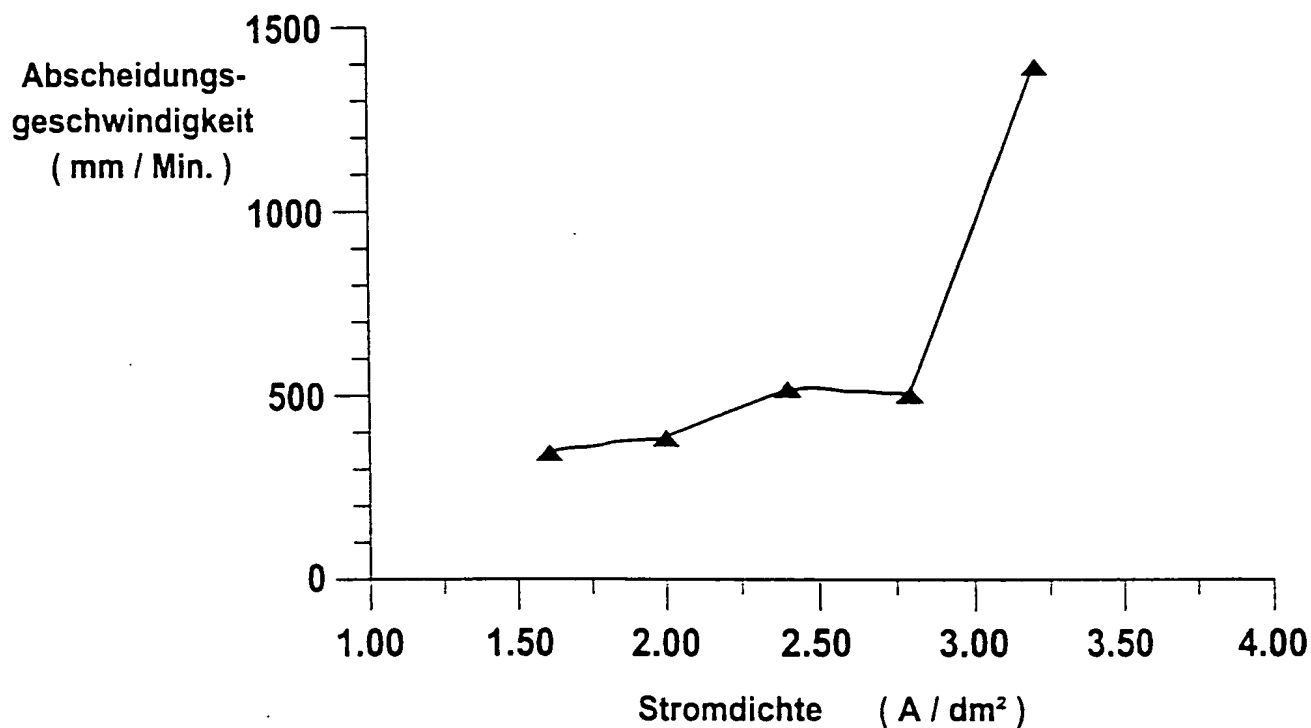
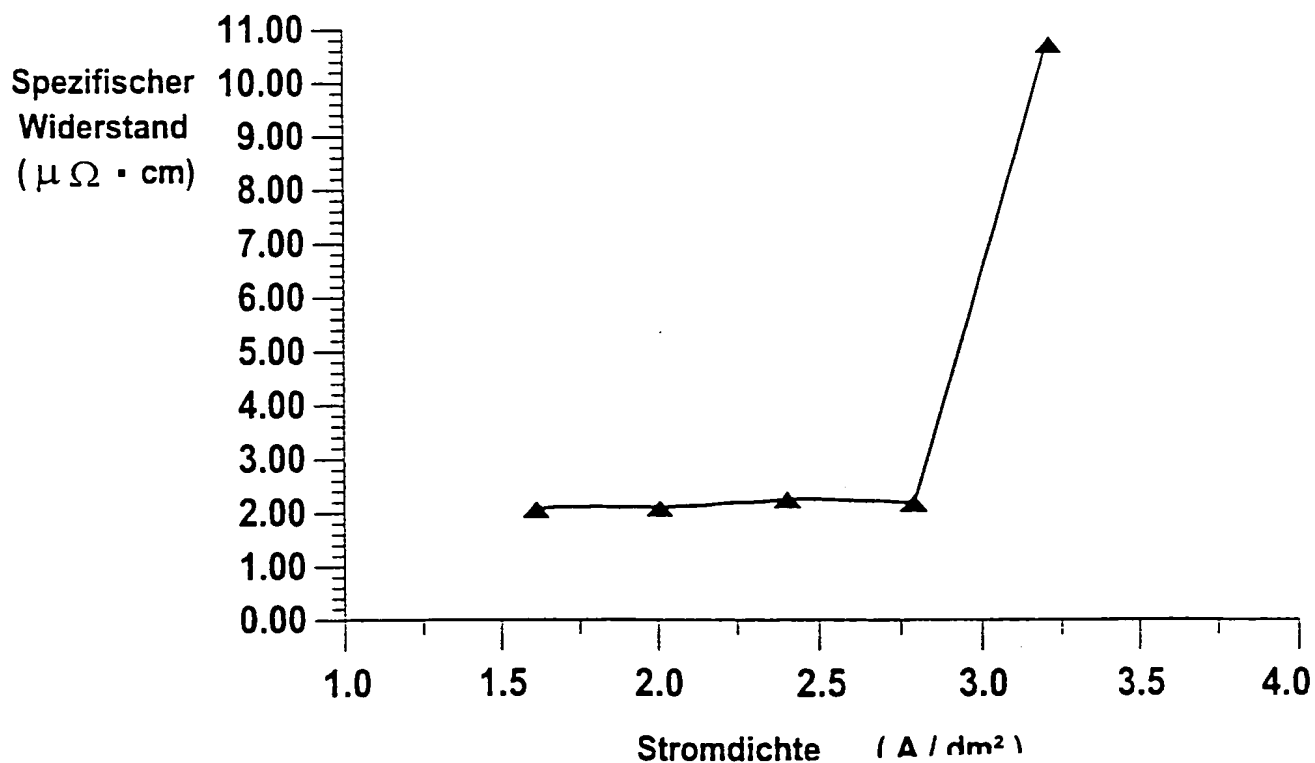


Fig. 10



THIS PAGE BLANK (USPTO)

9/32

Fig. 11a

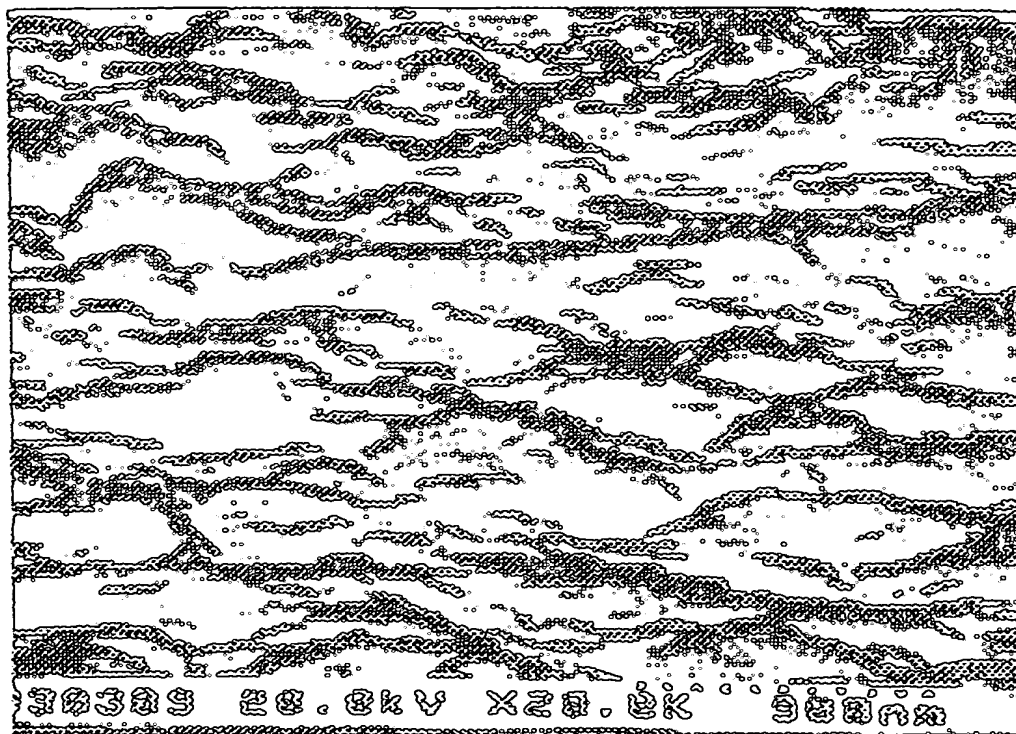
1.2 A/dm²

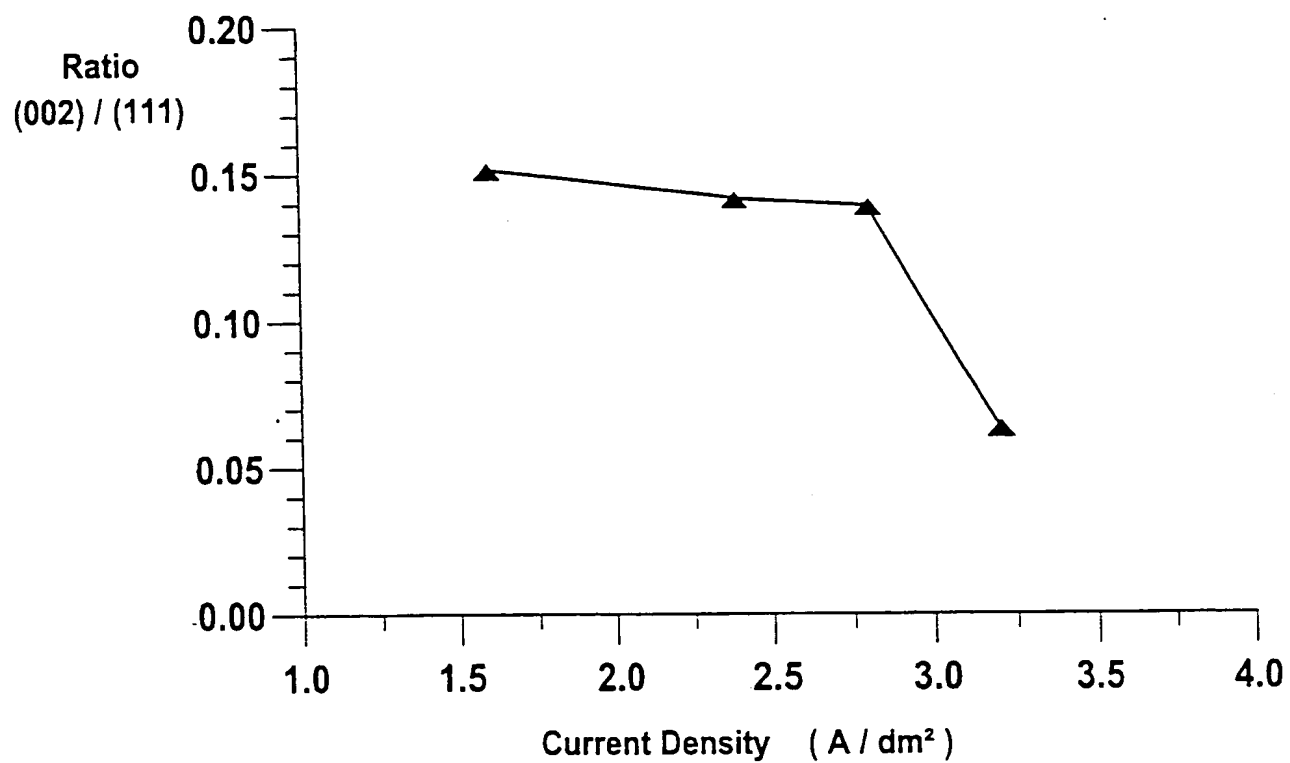
Fig. 11b

2.2 A/dm²

THIS PAGE BLANK (USPTO)

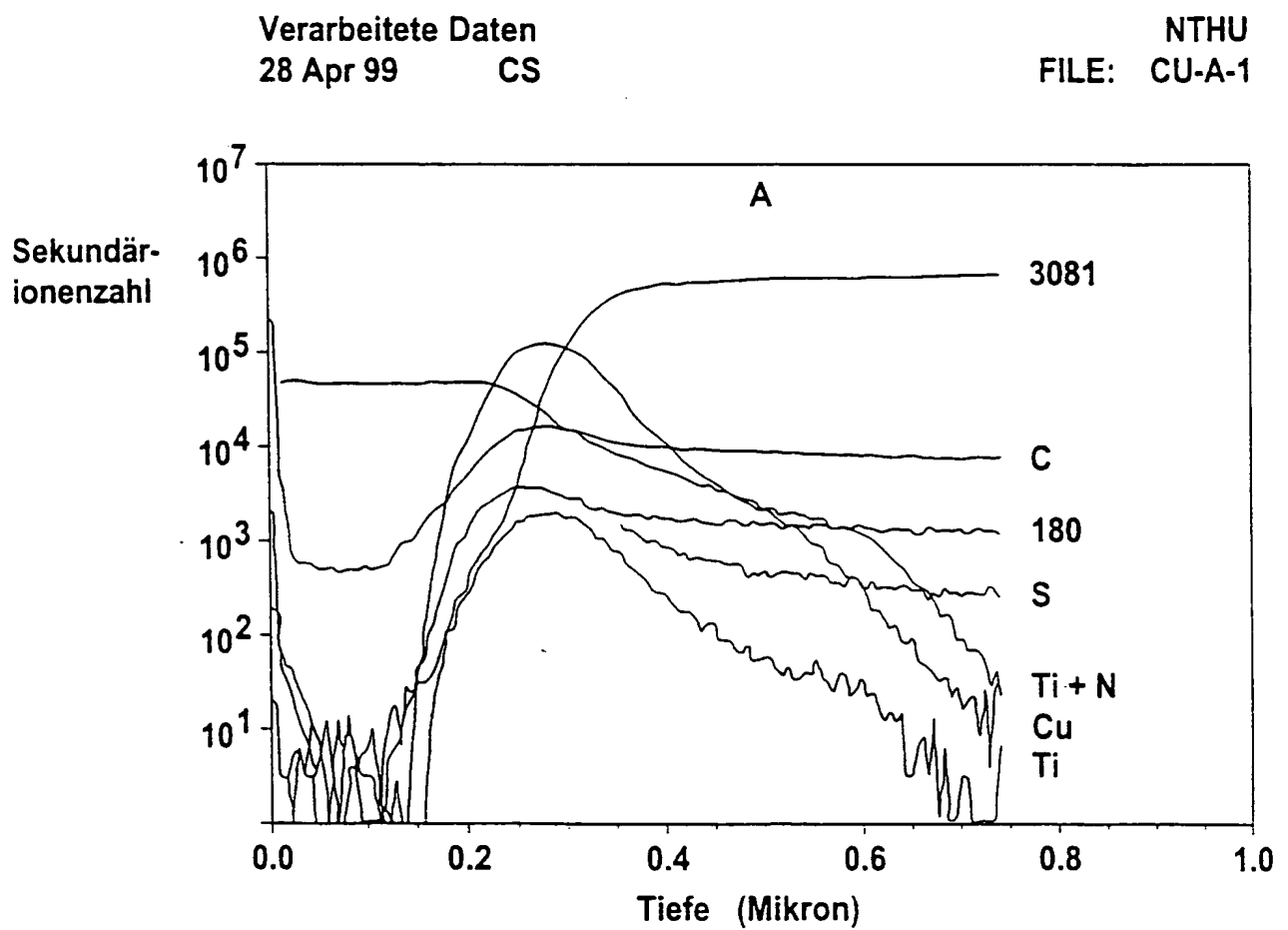
10 / 32

Fig. 12



THIS PAGE BLANK (USPTO)

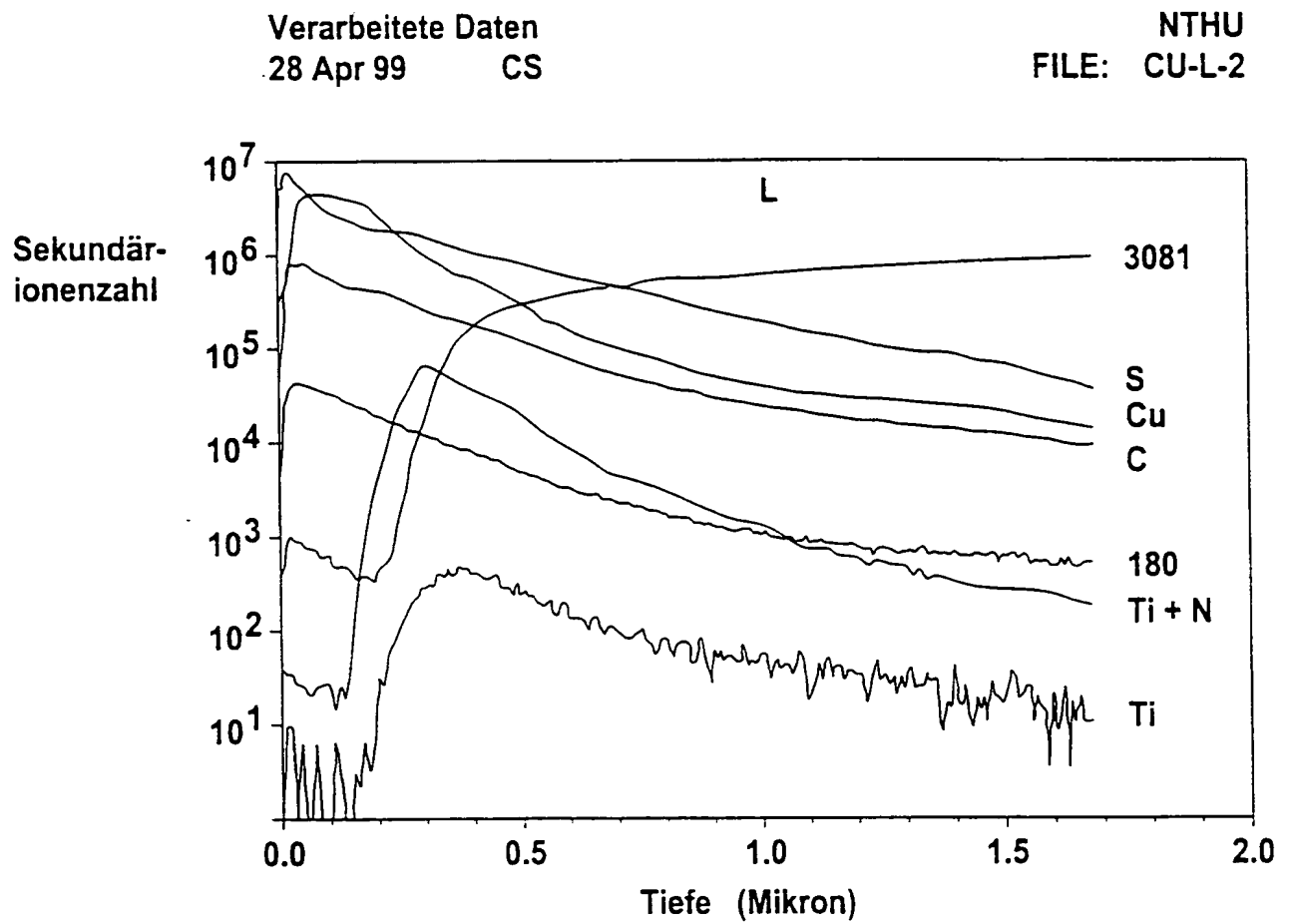
Fig. 13a



THIS PAGE BLANK (USPTO)

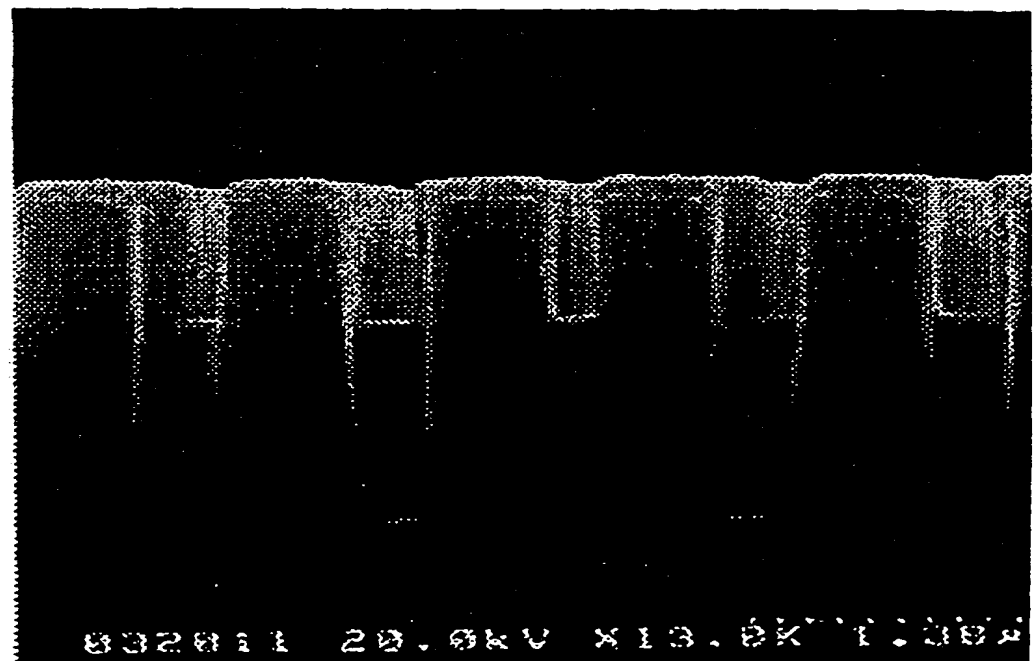
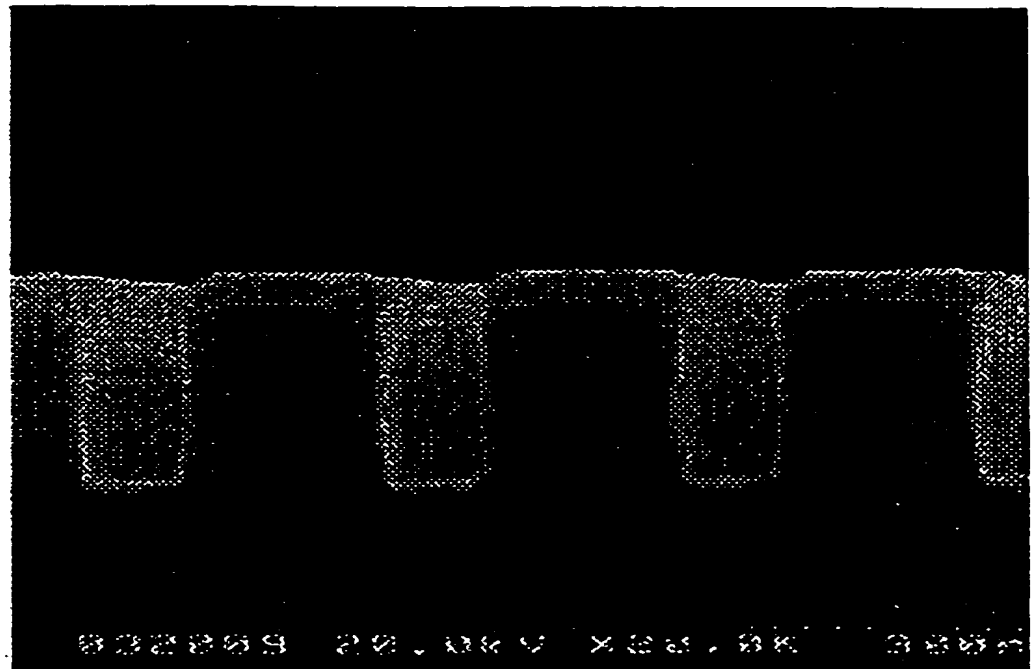
12 / 32

Fig. 13b



THIS PAGE BLANK (USPTO)

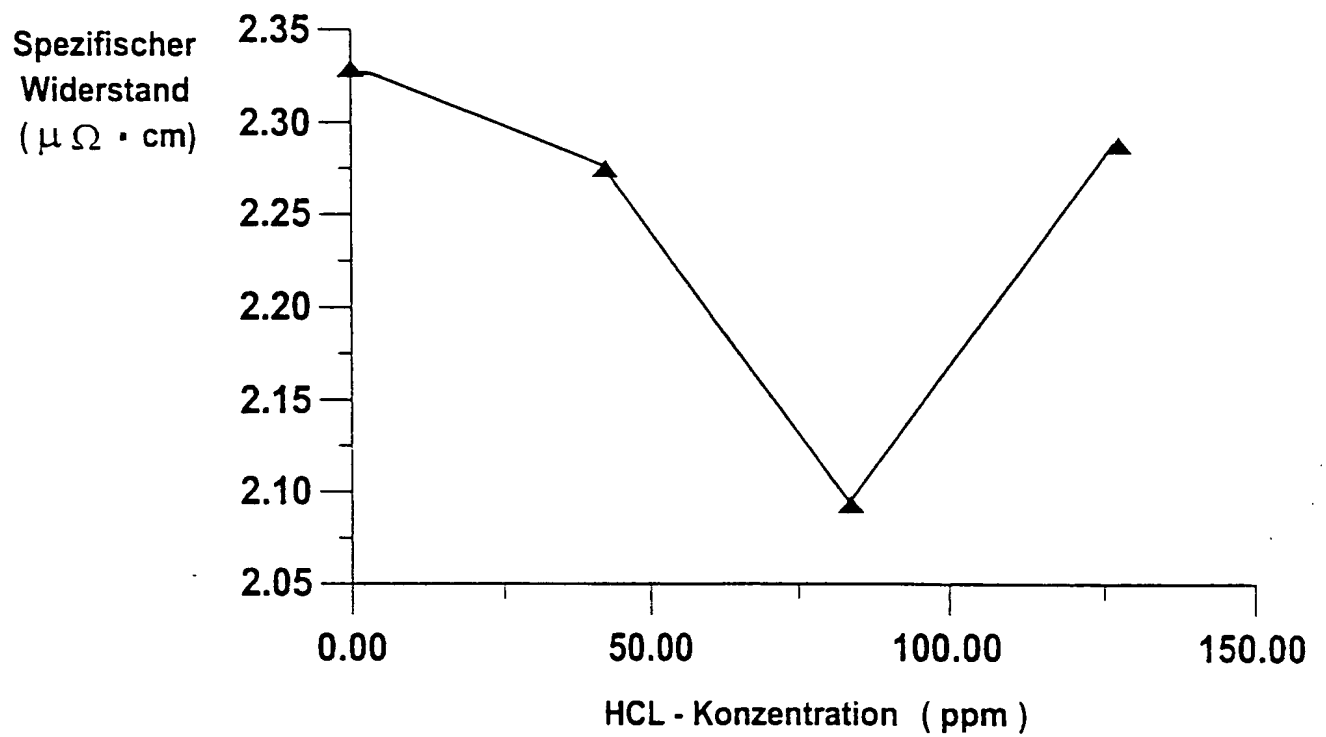
Fig. 14



THIS PAGE BLANK (USPTO)

14 / 32

Fig. 15



THIS PAGE BLANK (USPTO)

Fig. 16a

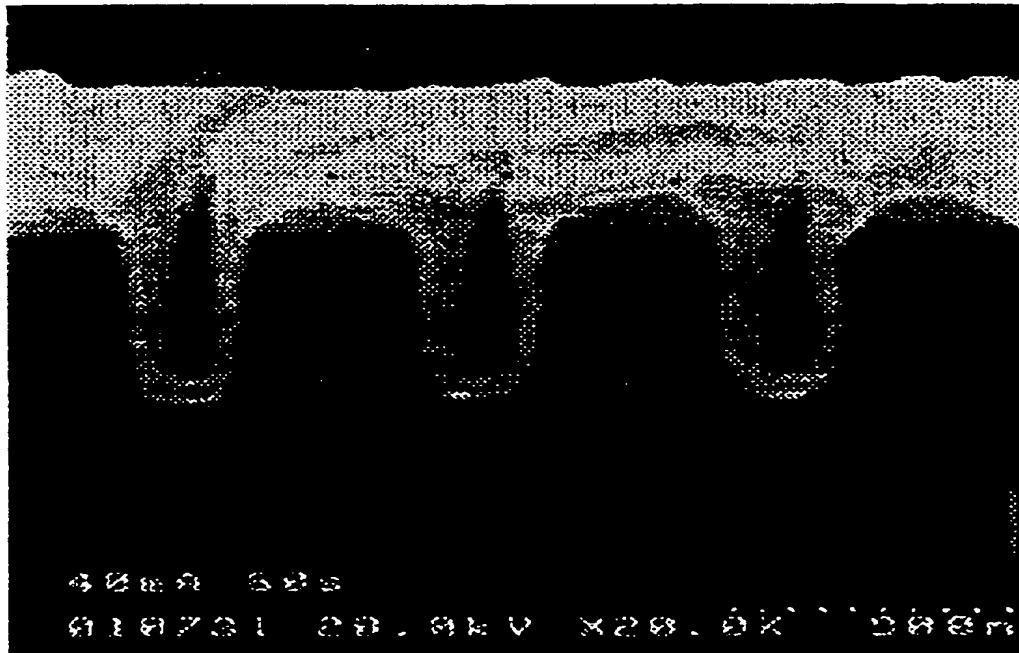
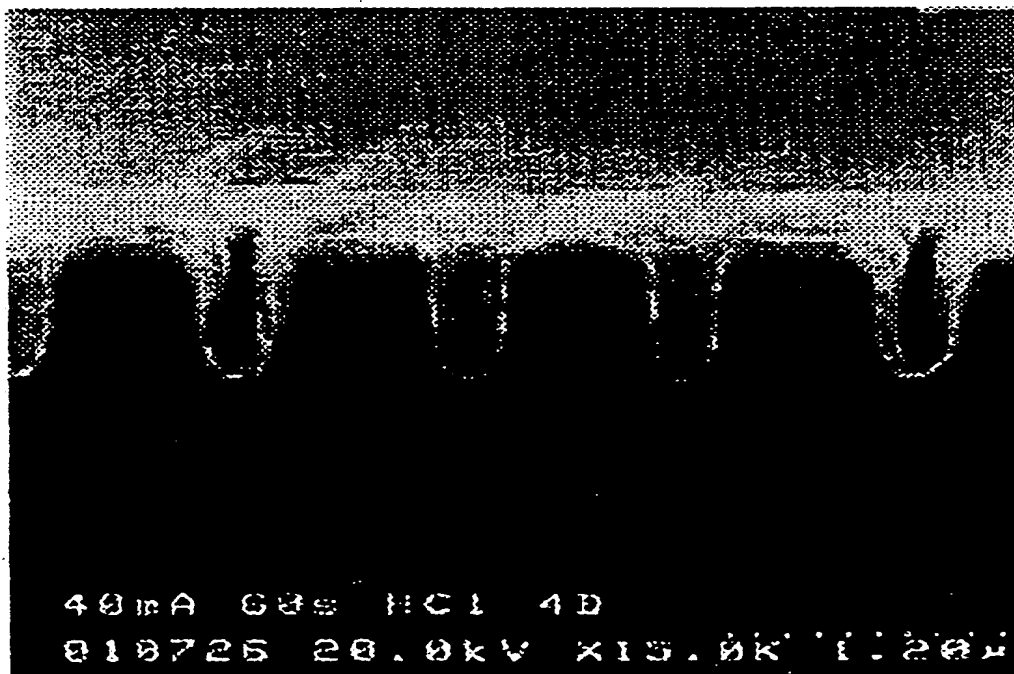
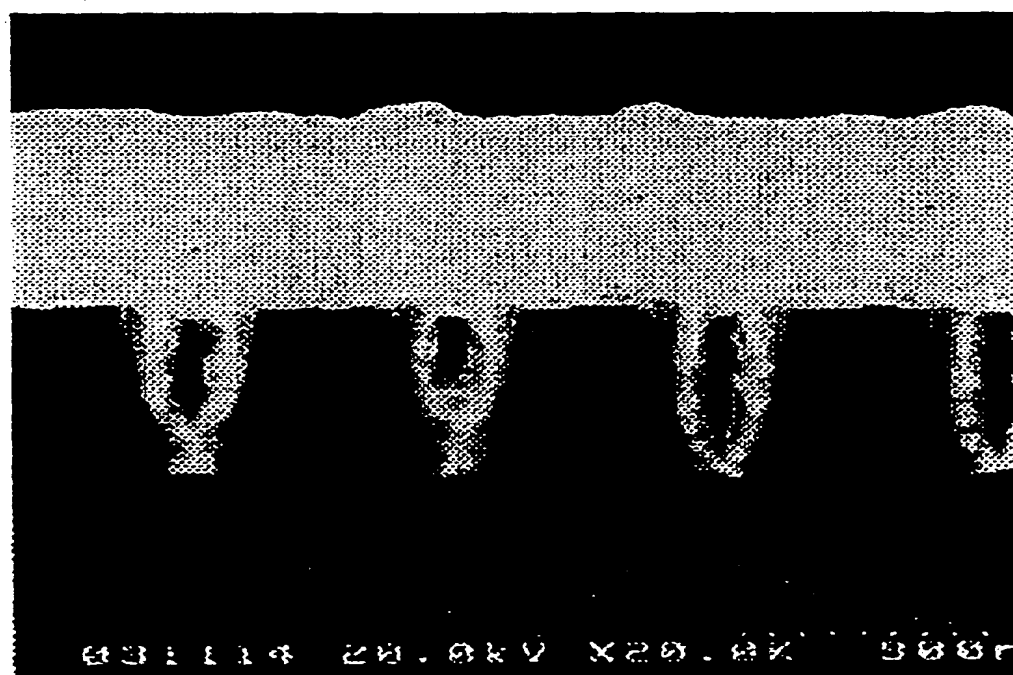
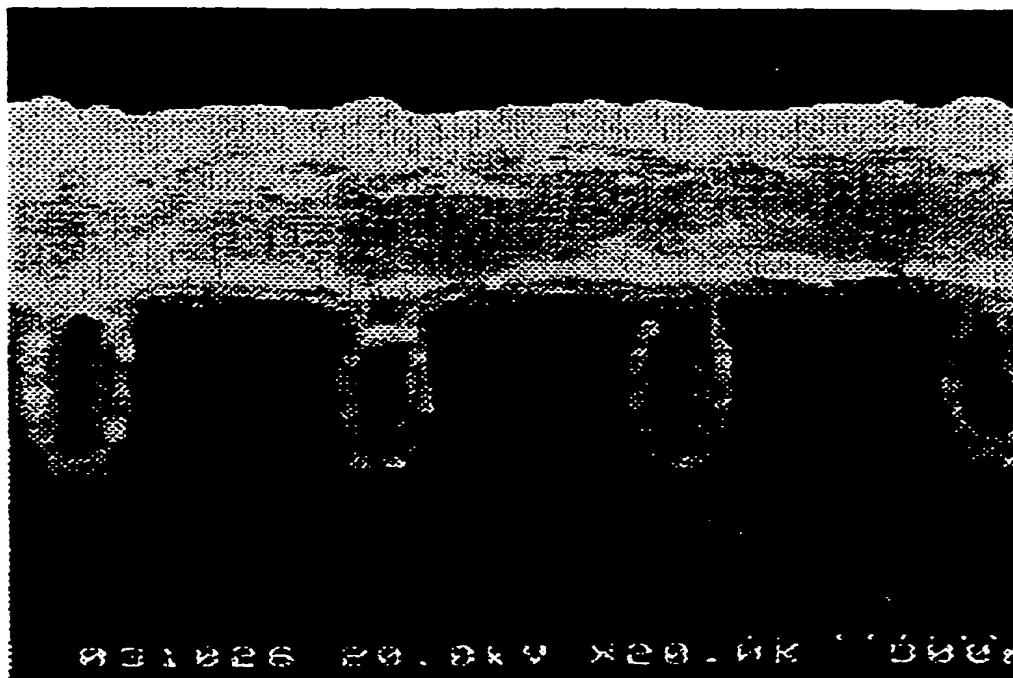


Fig. 16b



THIS PAGE BLANK (USPTO)

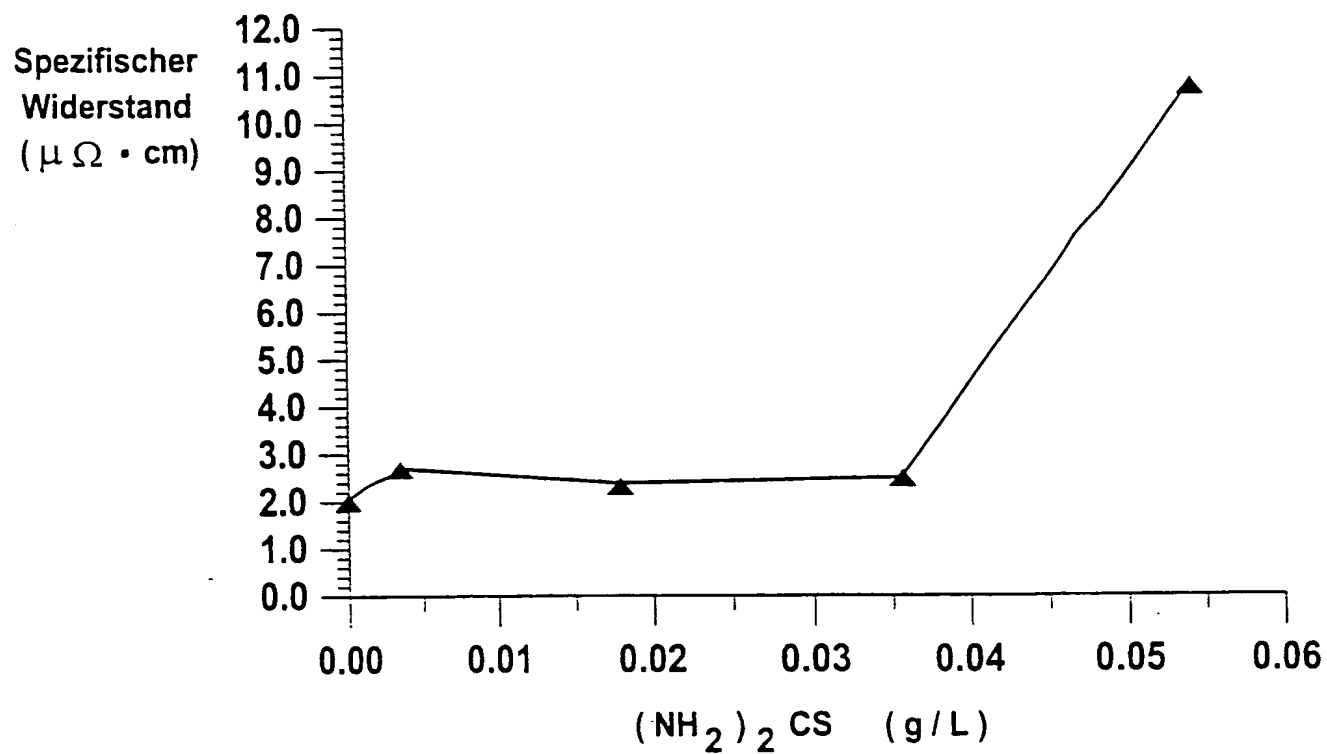
Fig. 17



THIS PAGE BLANK (USPTO)

17 / 32

Fig. 18



THIS PAGE BLANK (USPTO)

Fig. 19

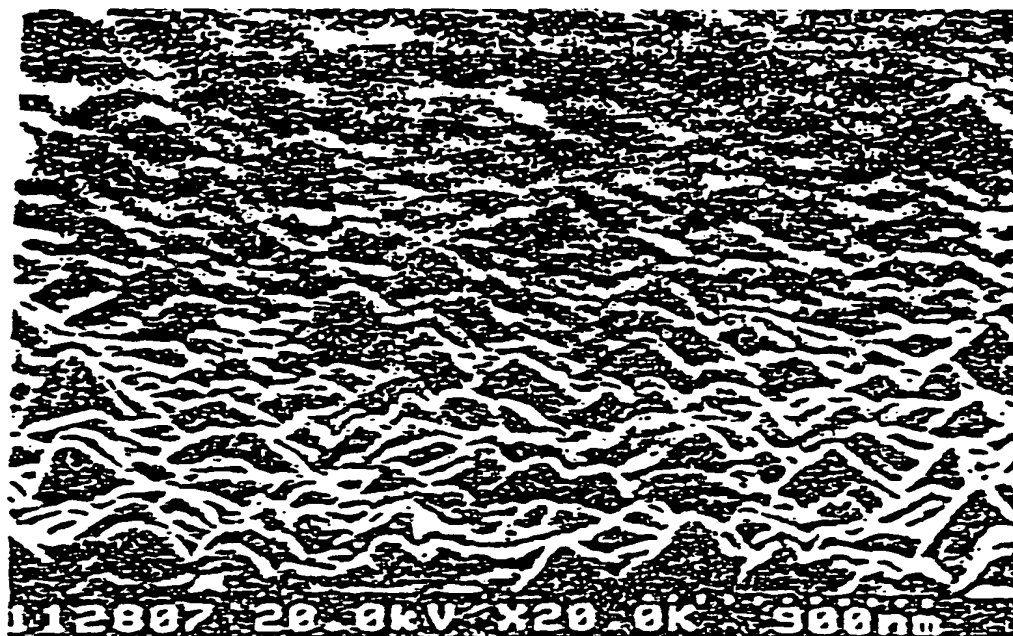
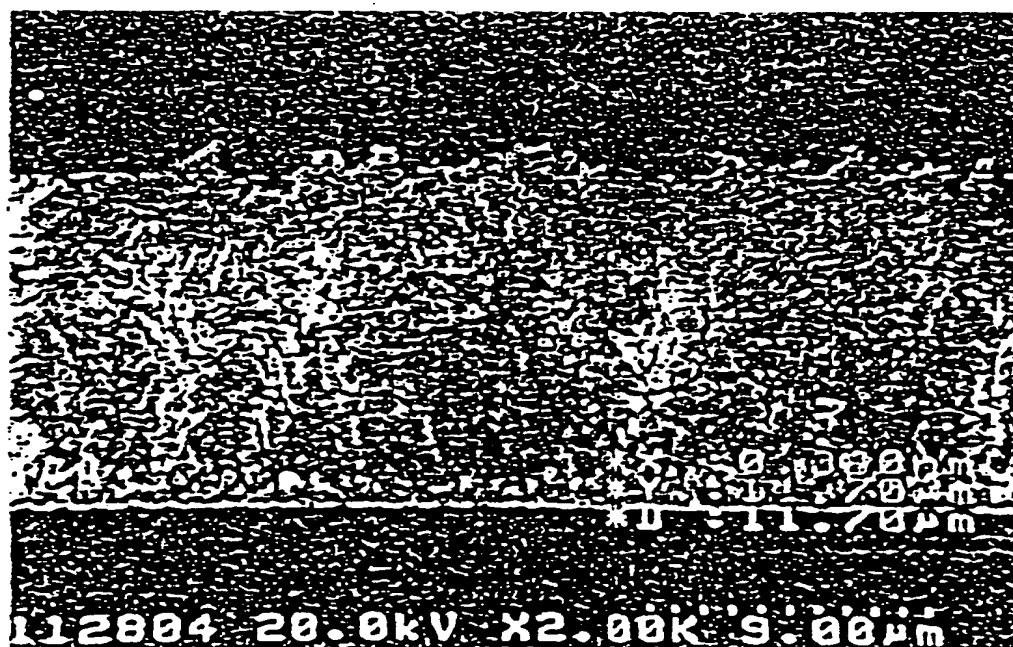


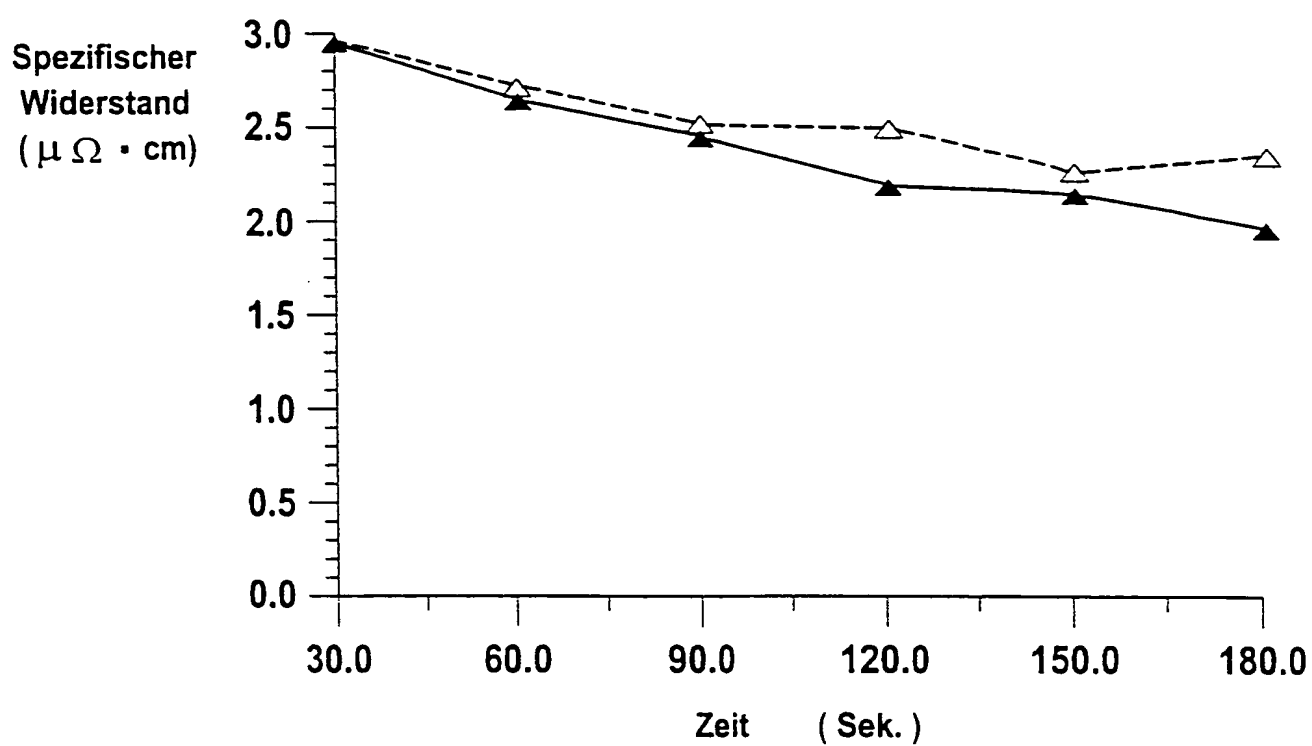
Fig. 20



THIS PAGE BLANK (USPTO)

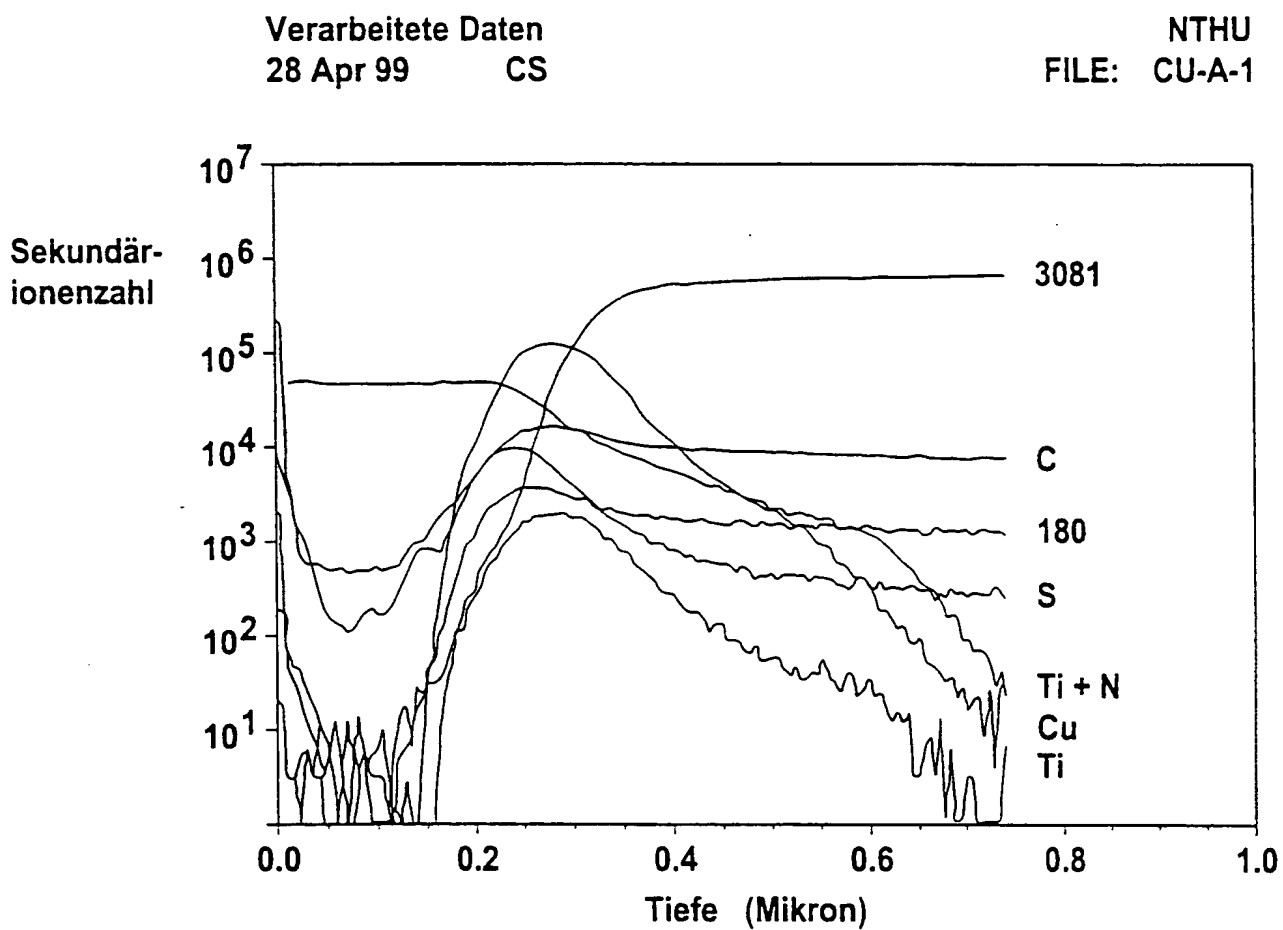
19 / 32

Fig. 21



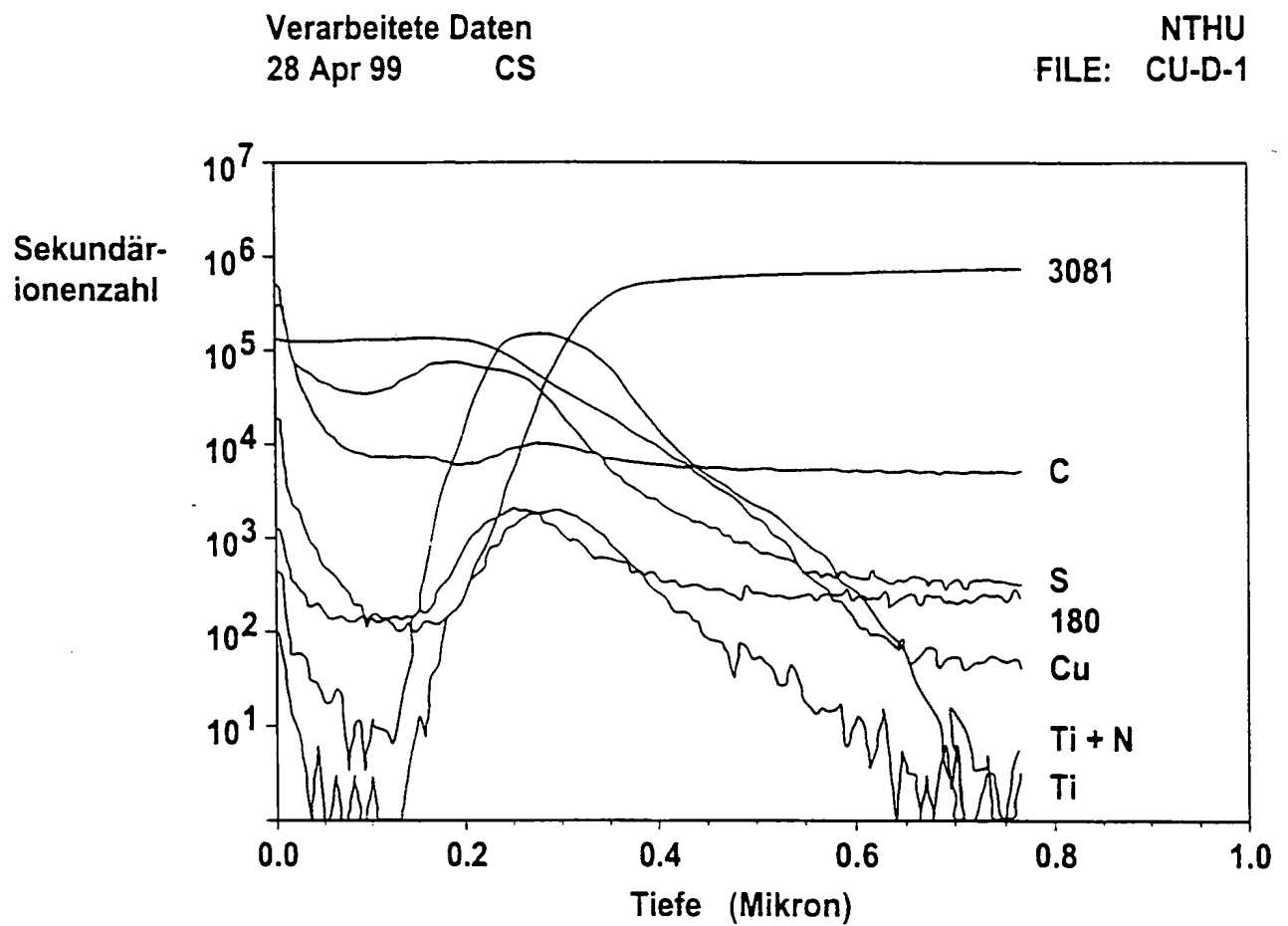
THIS PAGE BLANK (USPTO)

Fig. 22a



THIS PAGE BLANK (USPTO)

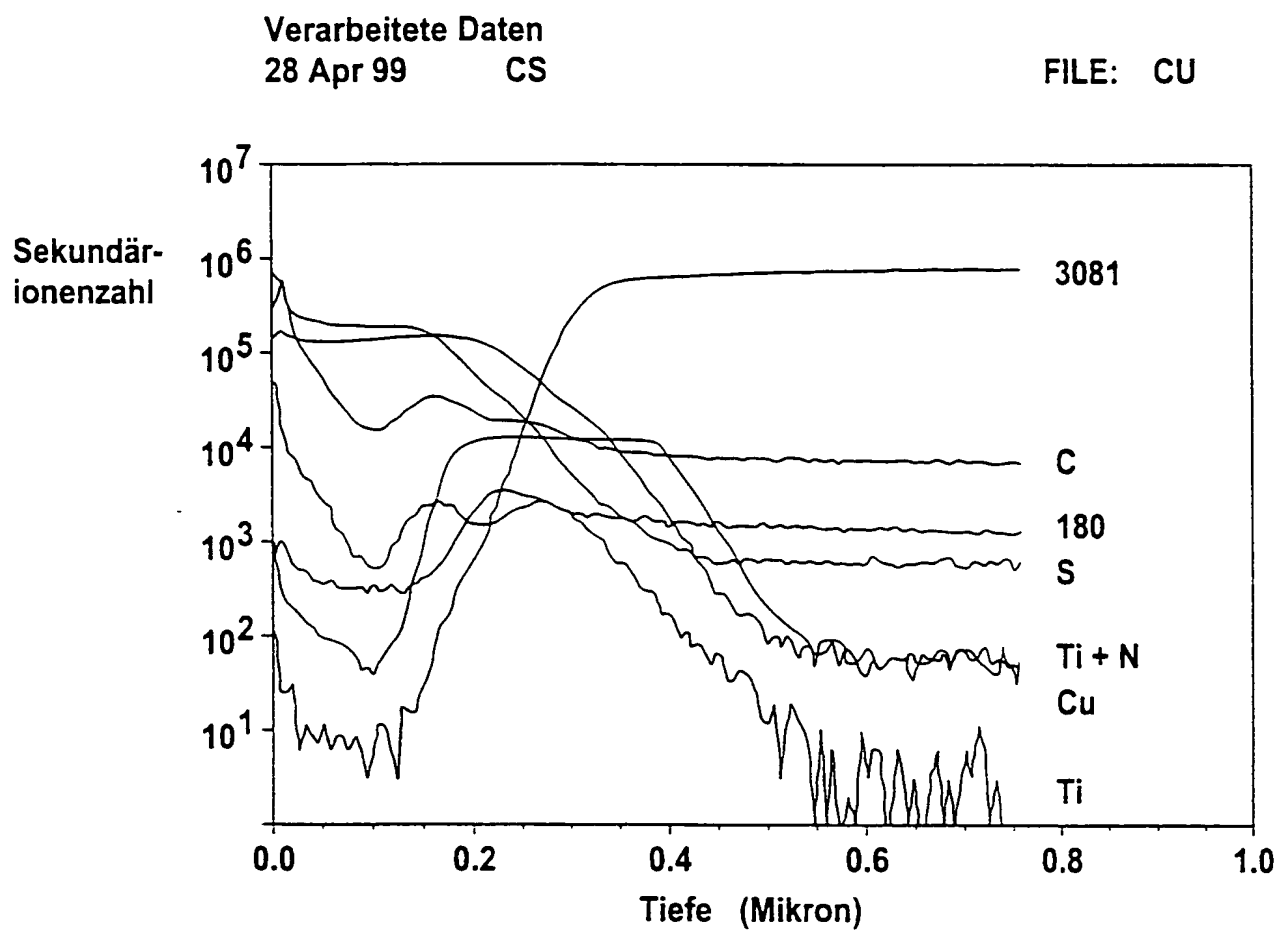
Fig. 22b



THIS PAGE BLANK (USPTO)

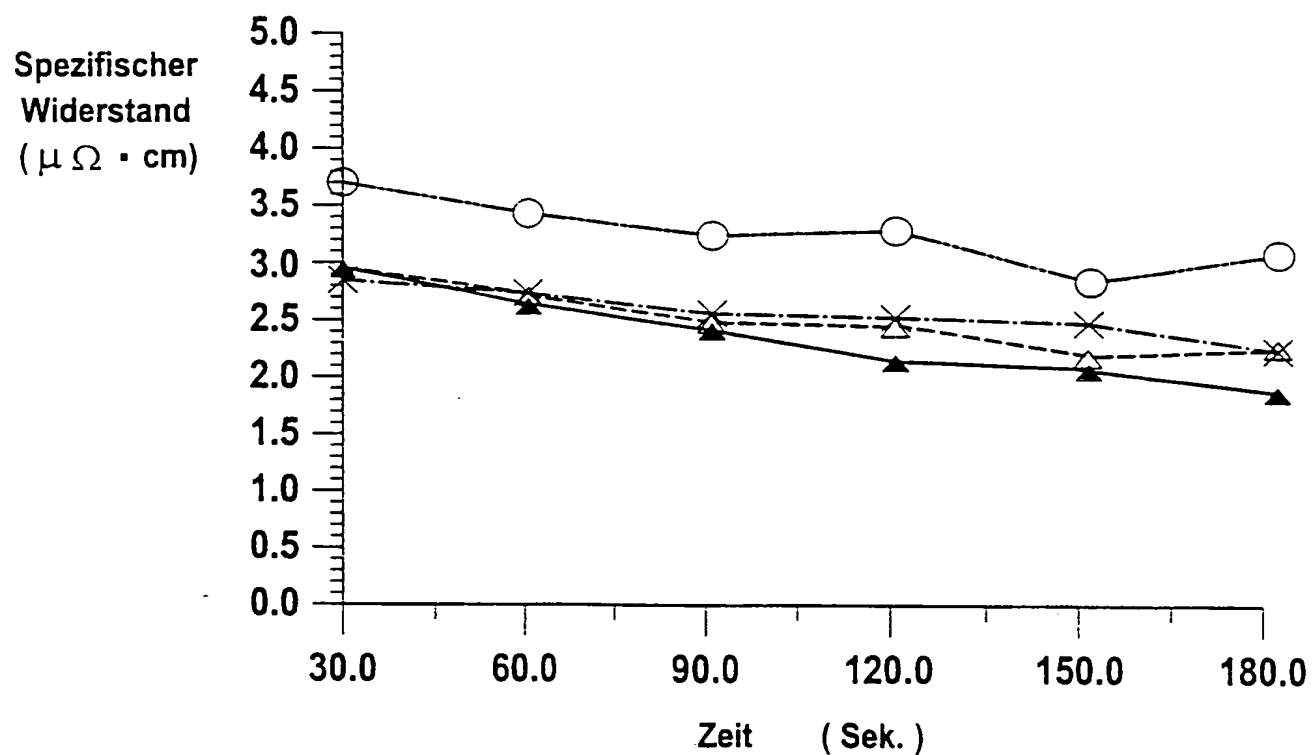
22 / 32

Fig. 22c



THIS PAGE BLANK (USPTO)

Fig. 23



- ▲ ohne Additivreagens
- △ 0,0036 g/L $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ und PEG200
- × 0,0036 g/L $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ und PEG1000
- 0,0036 g/L $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ und PEG4000

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Fig. 24a

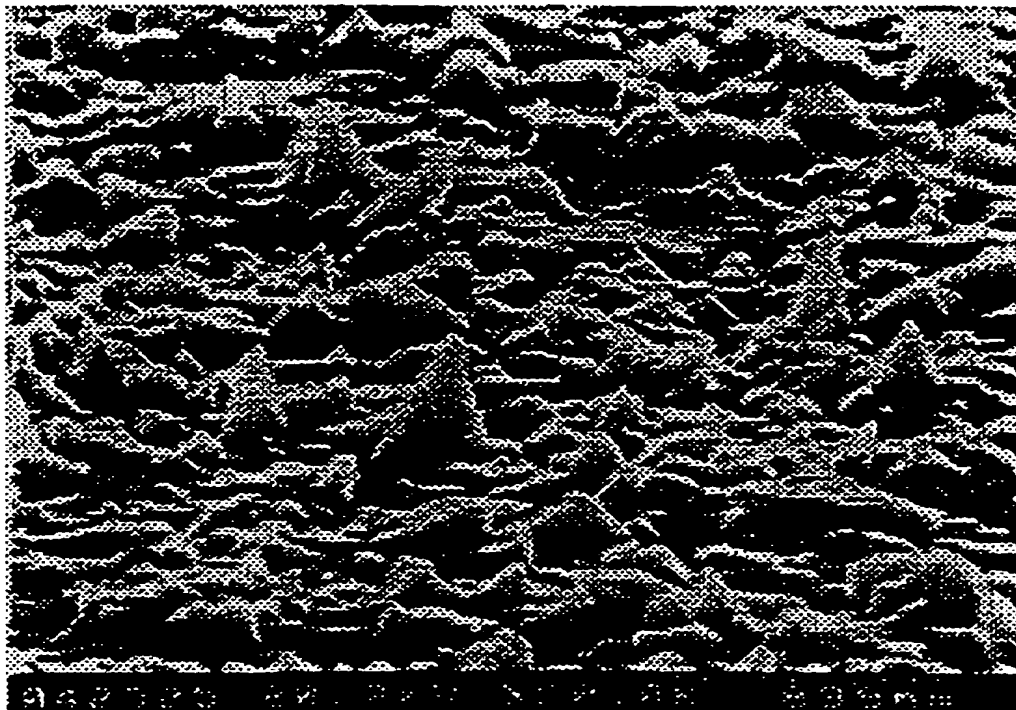
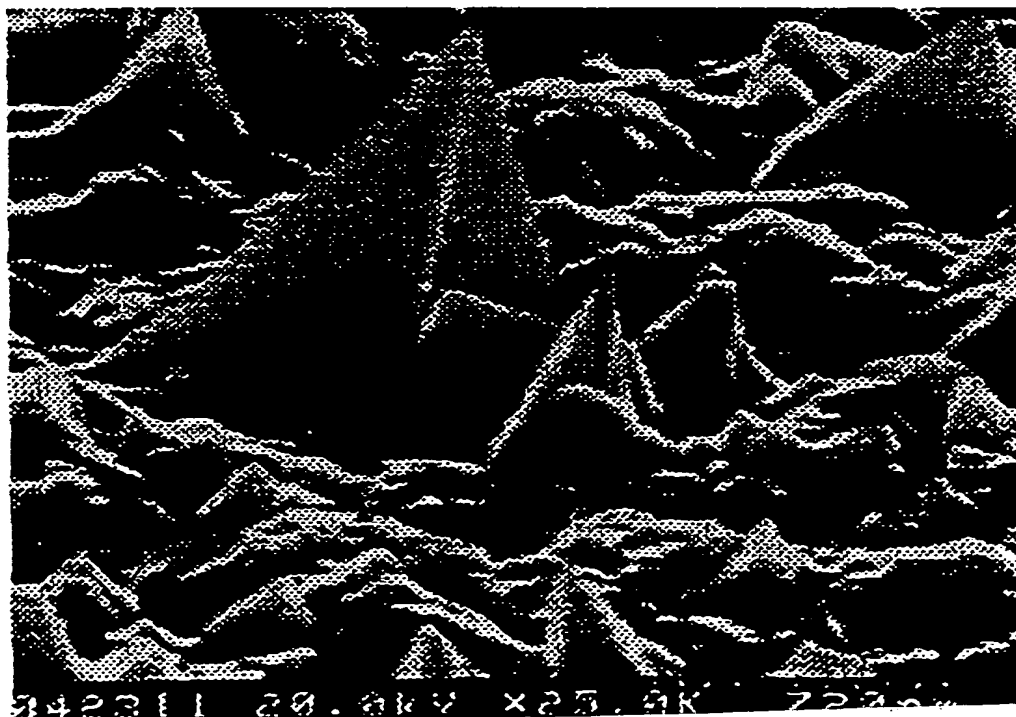


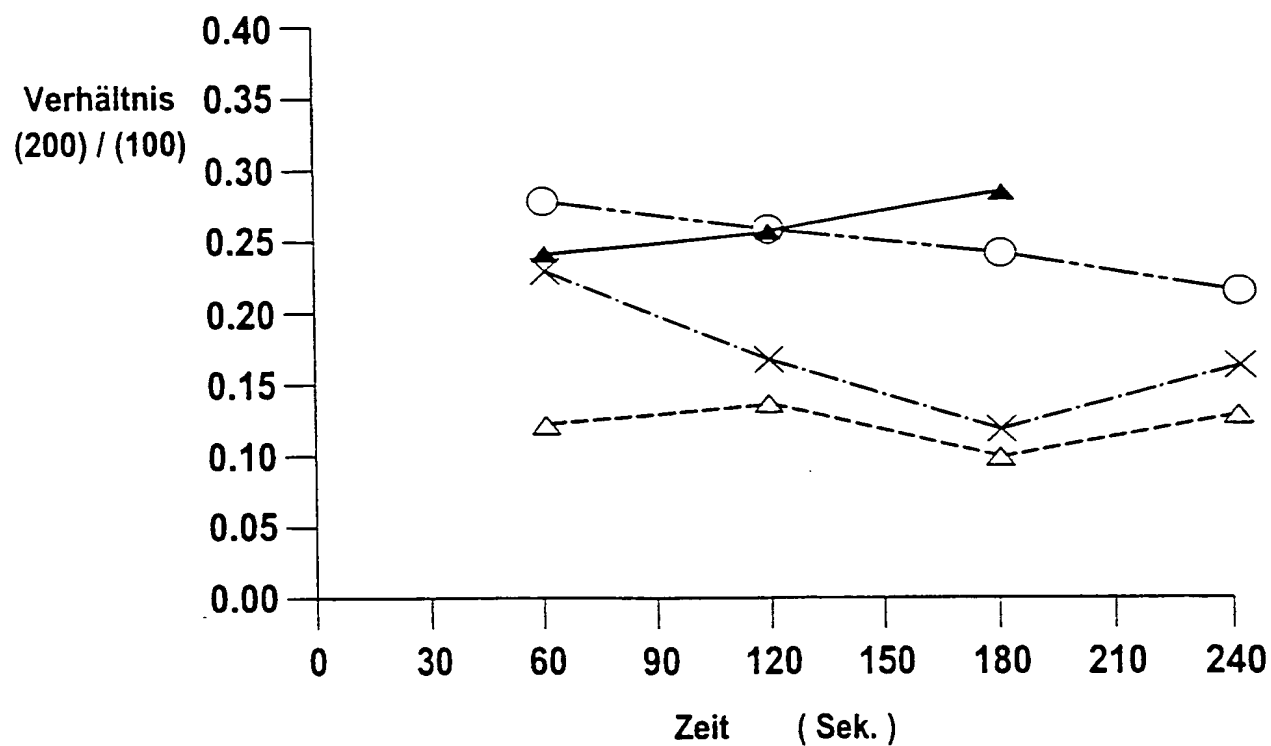
Fig. 24b



THIS PAGE BLANK (USPTO)

25 / 32

Fig. 25

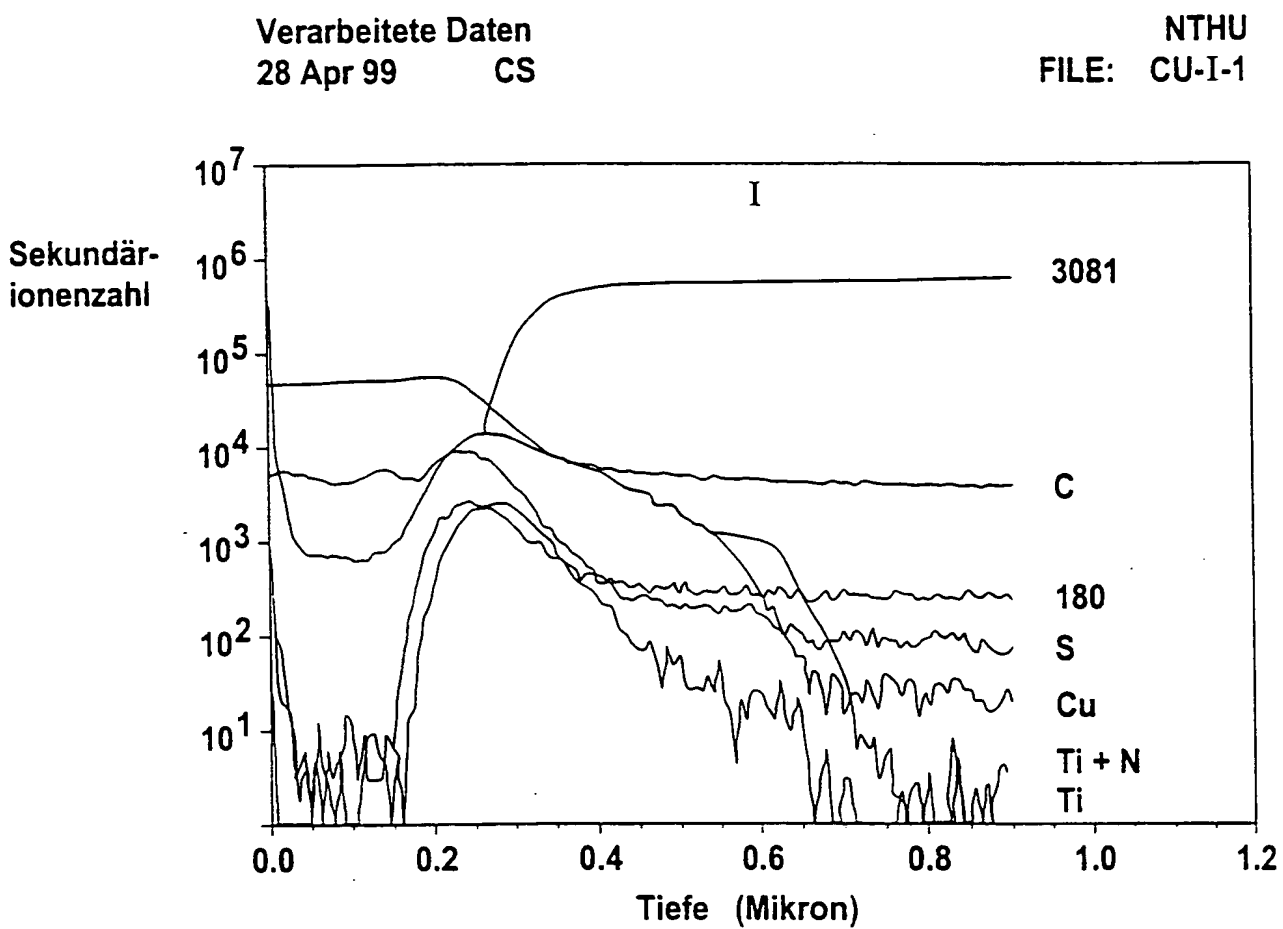


▲ S.T.D

△ (NH₂)₂ CS und PEG200× (NH₂)₂ CS und PEG1000○ (NH₂)₂ CS und PEG4000

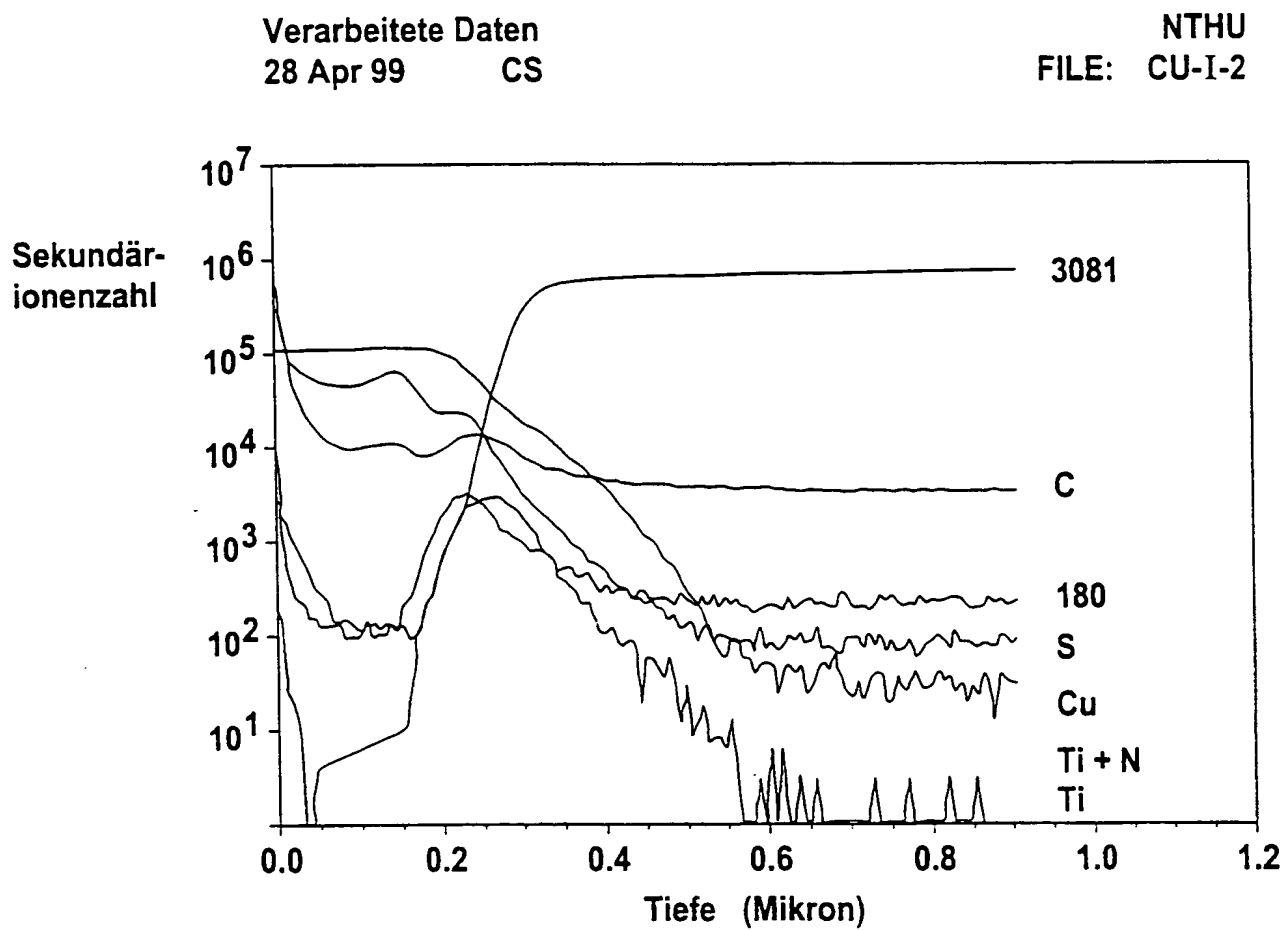
THIS PAGE BLANK (USPTO)

Fig. 26a



THIS PAGE BLANK (USPTO)

Fig. 26b



THIS PAGE BLANK (USPTO)

Fig. 27

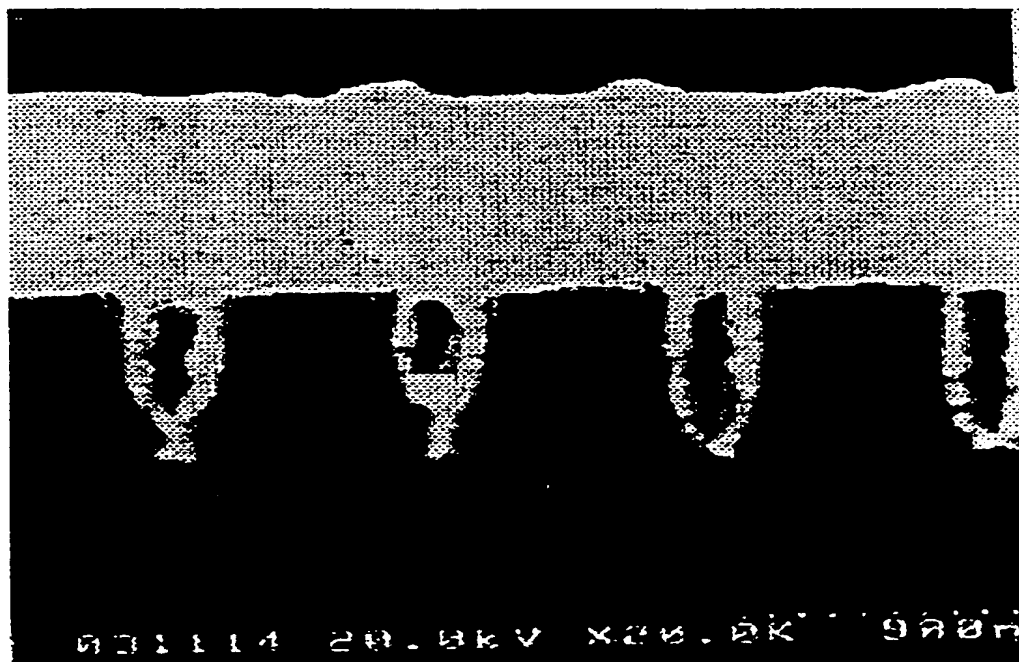
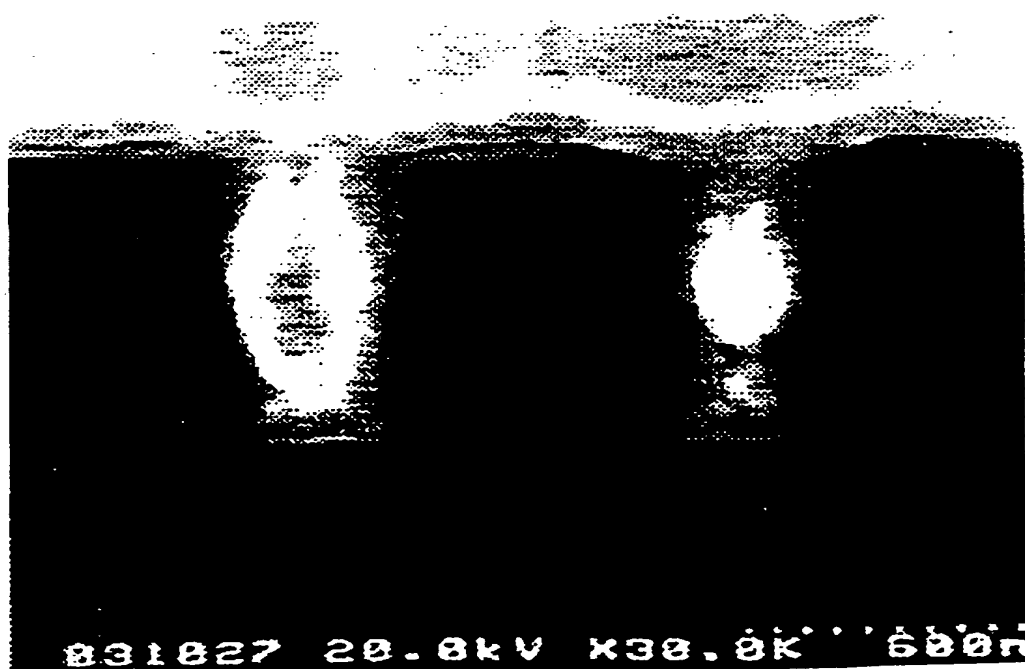


Fig. 28



THIS PAGE BLANK (USPTO)

Fig. 29a

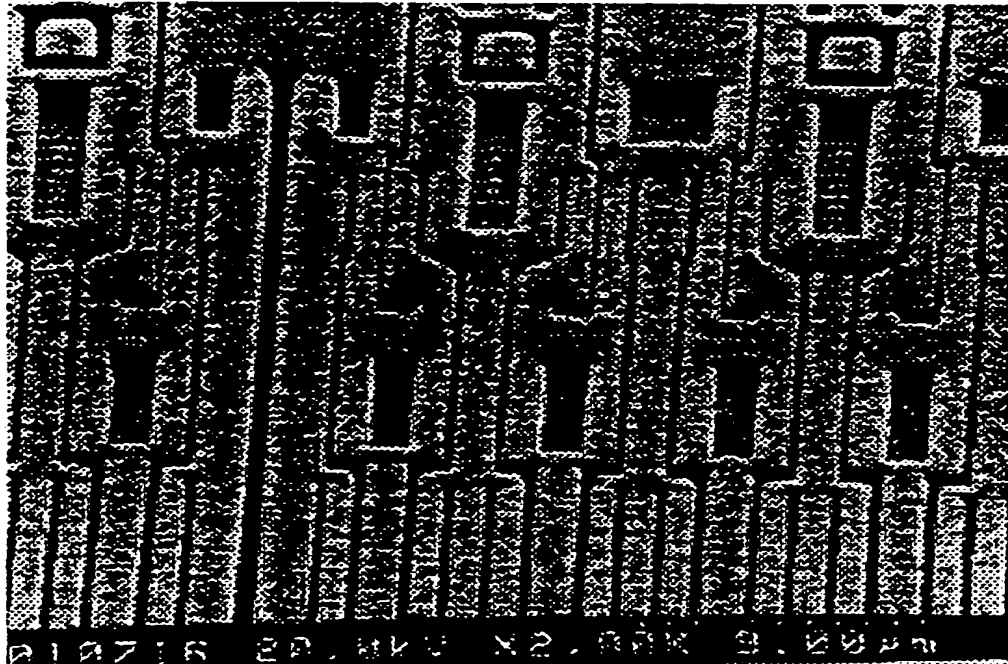
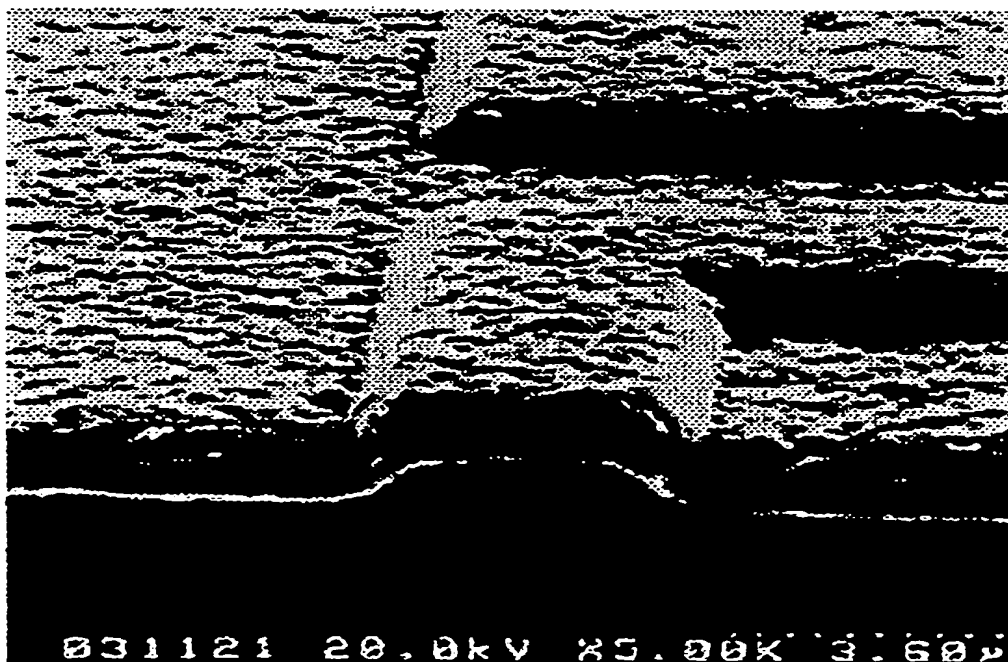


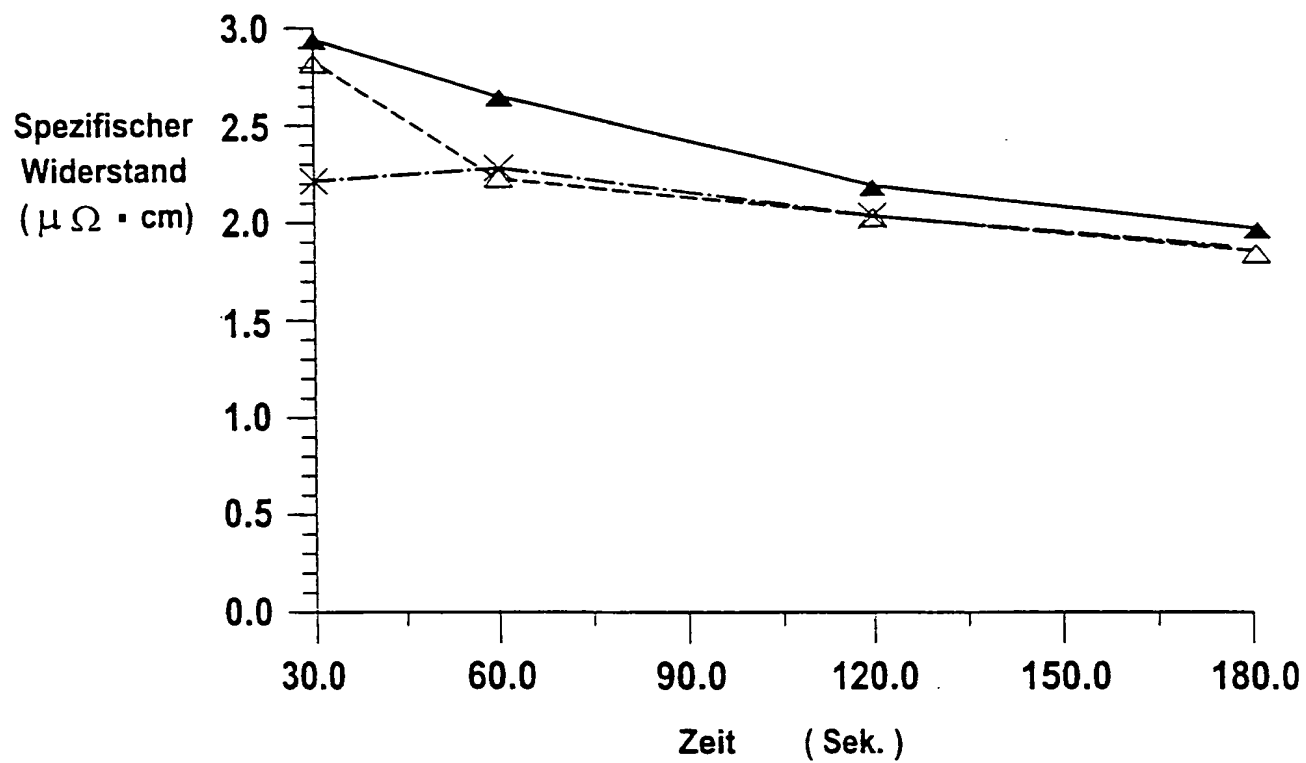
Fig. 29b



THIS PAGE BLANK (USPTO)

30 / 32

Fig. 30



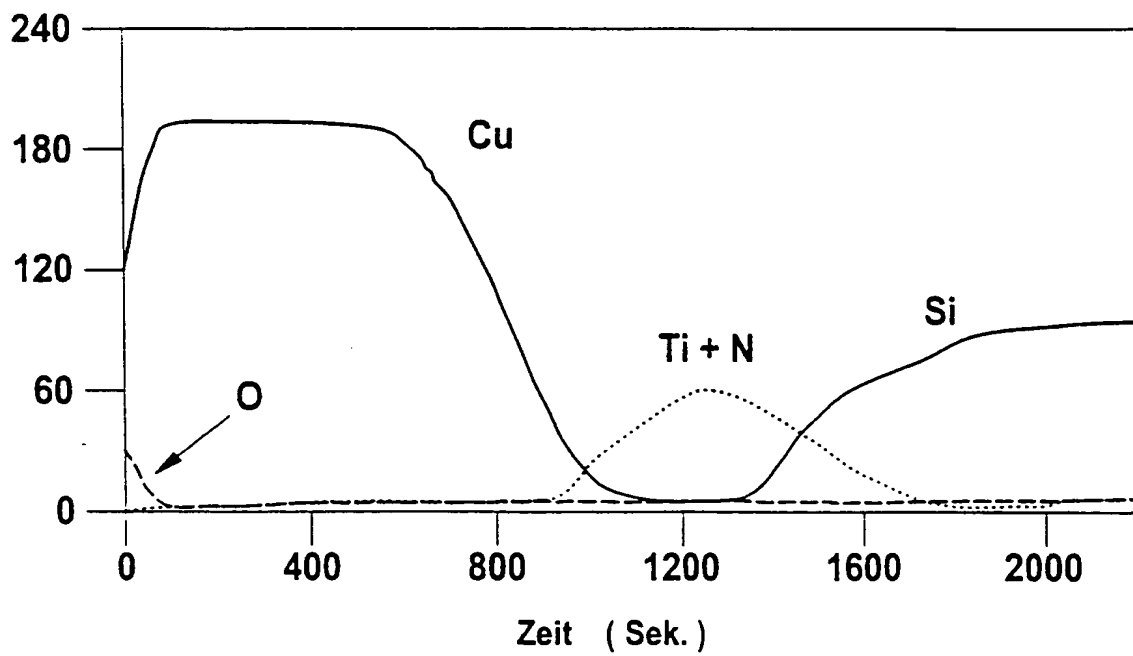
- ▲ ohne Additivreagens
- △ mit (NH₂OH) 2*H₂SO₄
- × mit NH₂OH*HCl

THIS PAGE BLANK (USPTO)

31 / 32

Fig. 31

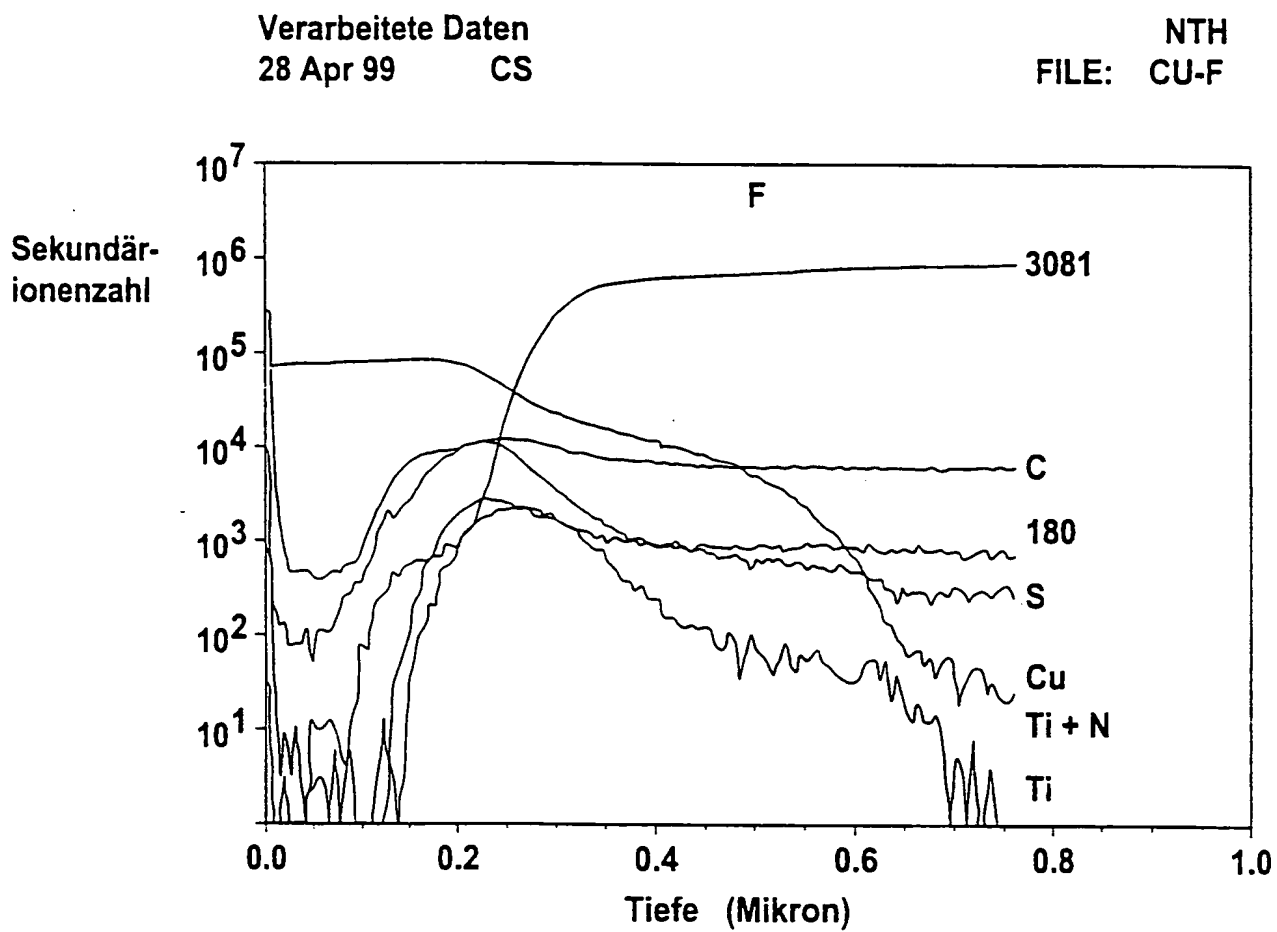
Peak-to-Peak-Höhe
(Willkürliche Einheiten)



THIS PAGE BLANK (USPTO)

32 / 32

Fig. 32



THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PC 00/08312

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C25D3/38

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C25D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, COMPENDEX, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JAMES J KELLY CS: "COPPER DEPOSITION IN THE PRESENCE OF POLYETHYLENE GLYCOL" JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, ELECTROCHEMICAL SOCIETY. MANCHESTER, NEW HAMPSHIRE, US, vol. 145, no. 10, 30 October 1998 (1998-10-30), pages 3472-3476, XP002148319 ISSN: 0013-4651 abstract page 1, column 1, paragraph 1	1
A	US 5 051 154 A (CERWONKA EDWARD J ET AL) 24 September 1991 (1991-09-24) claims 1-7, 11, 14, 17 column 4, line 47 - line 59 column 6, line 14 - line 48 --- -/-	1



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

8 document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 December 2000

Date of mailing of the international search report

29/12/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Zech, N

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Application No. PCT/EP 00/08312

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 2 266 894 A (ZINEX CORP) 17 November 1993 (1993-11-17) page 5, paragraph 2 ----	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 006, no. 131 (C-114), 17 July 1982 (1982-07-17) & JP 57 057882 A (NIPPON MINING CO LTD;OTHERS: 01), 7 April 1982 (1982-04-07) abstract ----	1
A	DE 36 19 385 A (ELEKTRO BRITE GMBH) 10 December 1987 (1987-12-10) claim 1 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PC 00/08312

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5051154	A	24-09-1991	US 4897165 A	30-01-1990
			EP 0440027 A	07-08-1991
			JP 4358091 A	11-12-1992
			EP 0355804 A	28-02-1990
			JP 2104690 A	17-04-1990
			US 5004525 A	02-04-1991
			US 4932518 A	12-06-1990
			US 5068013 A	26-11-1991
<hr/>				
GB 2266894	A	17-11-1993	NONE	
<hr/>				
JP 57057882	A	07-04-1982	DE 3176572 D	21-01-1988
			EP 0048929 A	07-04-1982
			US 4416742 A	22-11-1983
<hr/>				
DE 3619385	A	10-12-1987	JP 63024092 A	01-02-1988
			US 4746411 A	24-05-1988
<hr/>				

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C25D3/38

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C25D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, COMPENDEX, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	JAMES J KELLY CS: "COPPER DEPOSITION IN THE PRESENCE OF POLYETHYLENE GLYCOL" JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, ELECTROCHEMICAL SOCIETY. MANCHESTER, NEW HAMPSHIRE, US, Bd. 145, Nr. 10, 30. Oktober 1998 (1998-10-30), Seiten 3472-3476, XP002148319 ISSN: 0013-4651 Zusammenfassung Seite 1, Spalte 1, Absatz 1	1
A	US 5 051 154 A (CERWONKA EDWARD J ET AL) 24. September 1991 (1991-09-24) Ansprüche 1-7, 11, 14, 17 Spalte 4, Zeile 47 - Zeile 59 Spalte 6, Zeile 14 - Zeile 48 --- -/-	1

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19. Dezember 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

29/12/2000

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Zech, N

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

at	des Aktenzeichen
PCT/EP 00/08312	

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	GB 2 266 894 A (ZINEX CORP) 17. November 1993 (1993-11-17) Seite 5, Absatz 2 ----	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 006, no. 131 (C-114), 17. Juli 1982 (1982-07-17) & JP 57 057882 A (NIPPON MINING CO LTD; OTHERS: 01), 7. April 1982 (1982-04-07) Zusammenfassung -----	1
A	DE 36 19 385 A (ELEKTRO BRITE GMBH) 10. Dezember 1987 (1987-12-10) Anspruch 1 -----	1

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zu dieser Patentfamilie gehören

Internationale Aktenzeichen

PCT/JP90/08312

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5051154 A	24-09-1991	US 4897165 A	30-01-1990
		EP 0440027 A	07-08-1991
		JP 4358091 A	11-12-1992
		EP 0355804 A	28-02-1990
		JP 2104690 A	17-04-1990
		US 5004525 A	02-04-1991
		US 4932518 A	12-06-1990
		US 5068013 A	26-11-1991
GB 2266894 A	17-11-1993	KEINE	
JP 57057882 A	07-04-1982	DE 3176572 D	21-01-1988
		EP 0048929 A	07-04-1982
		US 4416742 A	22-11-1983
DE 3619385 A	10-12-1987	JP 63024092 A	01-02-1988
		US 4746411 A	24-05-1988

THIS PAGE BLANK (USPTO)

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 9941605-Wguc	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 00/08312	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 25/08/2000	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 01/09/1999
Anmelder MERCK PATENT GMBH et al.		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 4 Blätter.



Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

- a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.



Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das



in der internationalen Anmeldung in Schriftlicher Form enthalten ist.



zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.



bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.



bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.



Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.



Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der **Bezeichnung der Erfindung**



wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.



wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der **Zusammenfassung**



wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.



wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. _____



wie vom Anmelder vorgeschlagen



weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.



weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.



keine der Abb.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Feld III

WORTLAUT DER ZUSAMMENFASSUNG (Fortsetzung von Punkt 5 auf Blatt 1)

Die Zusammenfassung wird wie folgt geändert:
Zeile 3, "oder" ist ersetzt worden durch "und".

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C25D3/38

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETERecherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C25D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, COMPENDEX, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	JAMES J KELLY CS: "COPPER DEPOSITION IN THE PRESENCE OF POLYETHYLENE GLYCOL" JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, ELECTROCHEMICAL SOCIETY. MANCHESTER, NEW HAMPSHIRE, US, Bd. 145, Nr. 10, 30. Oktober 1998 (1998-10-30), Seiten 3472-3476, XP002148319 ISSN: 0013-4651 Zusammenfassung Seite 1, Spalte 1, Absatz 1	1
A	US 5 051 154 A (CERWONKA EDWARD J ET AL) 24. September 1991 (1991-09-24) Ansprüche 1-7, 11, 14, 17 Spalte 4, Zeile 47 - Zeile 59 Spalte 6, Zeile 14 - Zeile 48	1



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19. Dezember 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

29/12/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Zech, N

THIS PAGE BLANK (USPTO)

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	GB 2 266 894 A (ZINEX CORP) 17. November 1993 (1993-11-17) Seite 5, Absatz 2 ----	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 006, no. 131 (C-114), 17. Juli 1982 (1982-07-17) & JP 57 057882 A (NIPPON MINING CO LTD;OTHERS: 01), 7. April 1982 (1982-04-07) Zusammenfassung ----	1
A	DE 36 19 385 A (ELEKTRO BRITE GMBH) 10. Dezember 1987 (1987-12-10) Anspruch 1 -----	1

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/08312

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5051154	A	24-09-1991	US 4897165 A	30-01-1990
			EP 0440027 A	07-08-1991
			JP 4358091 A	11-12-1992
			EP 0355804 A	28-02-1990
			JP 2104690 A	17-04-1990
			US 5004525 A	02-04-1991
			US 4932518 A	12-06-1990
			US 5068013 A	26-11-1991
<hr/>				
GB 2266894	A	17-11-1993	NONE	
<hr/>				
JP 57057882	A	07-04-1982	DE 3176572 D	21-01-1988
			EP 0048929 A	07-04-1982
			US 4416742 A	22-11-1983
<hr/>				
DE 3619385	A	10-12-1987	JP 63024092 A	01-02-1988
			US 4746411 A	24-05-1988
<hr/>				

THIS PAGE BLANK (USPTO)

10/090000
Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT**INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT**

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 9941605-Wguc	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP00/08312	International filing date (<i>day/month/year</i>) 25 August 2000 (25.08.00)	Priority date (<i>day/month/year</i>) 01 September 1999 (01.09.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C25D 3/38		
Applicant MERCK PATENT GMBH		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of 4 sheets, including this cover sheet.
☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of _____ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☒ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 07 March 2001 (07.03.01)	Date of completion of this report 12 April 2001 (12.04.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP00/08312

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

- ☒ the international application as originally filed.
- ☒ the description, pages 1-23, as originally filed,
pages _____, filed with the demand,
pages _____, filed with the letter of _____,
pages _____, filed with the letter of _____.
- ☒ the claims, Nos. 1-3, as originally filed,
Nos. _____, as amended under Article 19,
Nos. _____, filed with the demand,
Nos. _____, filed with the letter of _____,
Nos. _____, filed with the letter of _____.
- ☒ the drawings, sheets/fig 1/32-32/32, as originally filed,
sheets/fig _____, filed with the demand,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

THIS PAGE BLANK (USPTO)

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**1. Statement**

Novelty (N)	Claims	1-3	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-3	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-3	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

1. The use of hydroxylamine sulphate or hydroxyl chloride in a galvanising solution for copper is not known from any of the available search report citations. Therefore, Claim 1, and Claims 2 and 3 which are dependent thereon, are novel and meet the requirements of PCT Article 33(2).
2. As is apparent from pages 17-19 of the description and, above all, from Fig. 28, these additives prevent cavities from forming in the layers of Cu deposited. This involves an inventive step (PCT Article 33(3)). Even if, in the present case, the quantities of the individual components of the solution are not given, a person skilled in the art would be able to determine the quantities required from a few orientational experiments, without having to be inventive thereby.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

VII. Certain defects in the international application

The following defects in the form or contents of the international application have been noted:

1. Table 2, which is mentioned in line 10 of page 10, is missing. Clearly, Table 1 on page 20 is meant, since the table on page 21 is likewise designated as Table 1. The latter designation should also be amended accordingly.
2. Fig. 23 is clearly incomplete and does not correspond to Fig. 23 as submitted on 9 October 2000.

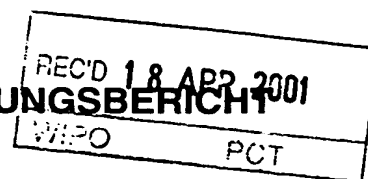
THIS PAGE BLANK (USPTO)

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)





Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 9941605-wg/rs	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/08312	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 25/08/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 01/09/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C25D3/38		
Anmelder MERCK PATENT GMBH et al.		

1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 4 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.
☐ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).
Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☒ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 07/03/2001	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 12.04.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Mizera, E Tel. Nr. +49 89 2399 8580 

THIS PAGE BLANK (USPTO)

I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):
Beschreibung, Seiten:

1-23 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-3 ursprüngliche Fassung

Zeichnungen, Blätter:

1/32-32/32 ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/08312

- ☐ Beschreibung, Seiten:
☐ Ansprüche, Nr.:
☐ Zeichnungen, Blatt:

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-3
	Nein: Ansprüche	
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	1-3
	Nein: Ansprüche	
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-3
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen
siehe Beiblatt

VII. Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung

Es wurde festgestellt, daß die internationale Anmeldung nach Form oder Inhalt folgende Mängel aufweist:
siehe Beiblatt

THIS PAGE BLANK (USPTO)

ZU FELD V:

1. Die Verwendung von Hydroxylaminsulfat oder Hydroxylchlorid in einer Galvanisierungslösung für Kupfer ist aus keinem der im Recherchenbericht aufgeführten Dokumente bekannt. Damit sind Anspruch 1 und die von ihm abhängigen Ansprüche 2 und 3 neu und entsprechen den Erfordernissen des Art. 33(29 PCT).
2. Wie aus den Seiten 17-19 der Beschreibung, sowie vor allem aus Fig.28 hervorgeht, verhindern diese Additive die Bildung von Hohlräumen in den abgeschiedenen Cu-Schichten. Dies stützt die von Art.33(3) PCT geforderte erfinderische Tätigkeit. Auch wenn im vorliegenden Fall keine Mengenangaben für die einzelnen Komponenten der Lösung angegeben sind, ist der Fachmann nach einigen orientierenden Versuchen in der Lage, die geeigneten Mengen zu ermitteln, ohne hierfür erfinderisch tätig werden zu müssen.

ZU FELD VII:

1. Die auf S.10 in Zeile 10 erwähnte Tabelle 2 fehlt. Offenbar ist Tabelle 1 auf S.20 gemeint, da die Tabelle auf S.21 ebenfalls als Tabelle 1 bezeichnet wird. Die letztere Bezeichnung wäre ebenfalls entsprechend zu ändern.
2. Fig.23 ist offenbar unvollständig und entspricht nicht der Fig.23, wie sie am 9.10.200 eingereicht wurde.

THIS PAGE BLANK (USPTO)